



MÉMOIRE

PRÉSENTÉ À

L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À CHICOUTIMI

COMME EXIGENCE PARTIELLE

DE LA MAITRISE EN SCIENCES DE LA TERRE

PAR

OMBELINE GHESQUIÈRE

**CARACTÉRISATION DE LA GÉOCHIMIE DES EAUX SOUTERRAINES
ET DES FACTEURS LA CONTRÔLANT
DANS LES RÉGIONS DE CHARLEVOIX ET DE LA HAUTE-CÔTE-NORD**

JUIN 2015

RÉSUMÉ

La caractérisation hydrogéochimique d'un système aquifère implique la caractérisation géochimique et isotopique de l'eau souterraine, ainsi que des différents facteurs inhérents à son cheminement qui peuvent influencer sa composition. La chimie des eaux souterraines des régions de Charlevoix et de la Haute-Côte-Nord a été étudiée dans le cadre du projet PACES-CHCN. Les résultats d'analyse chimique de 105 échantillons d'eau souterraine ont été soumis à deux méthodes d'analyse statistique multivariée, soit l'analyse hiérarchique en grappes (AHG) et l'analyse factorielle en mode R (AFR), combinées à plusieurs méthodes d'analyse graphique. Cela a permis de déterminer quatre grappes d'eau représentatives de différents stades d'évolution des eaux souterraines dans ces régions. Les eaux souterraines de type Ca-HCO_3 et faiblement minéralisées de la grappe 1 correspondent à des eaux récemment infiltrées provenant d'aquifères granulaires en zone de recharge. À l'inverse, les eaux souterraines de type $\text{Na-(HCO}_3\text{-Cl)}$ de la grappe 4 sont les plus salines et correspondent à des eaux plus évoluées provenant possiblement d'aquifères rocheux confinés en zone de décharge. Les grappes 2 et 3 sont respectivement constituées d'eaux souterraines de type $(\text{Ca-Na})\text{-HCO}_3$ et Ca-HCO_3 plus minéralisées que les eaux de la grappe 1, correspondant à des eaux intermédiaires entre les grappes 1 et 4, et provenant d'aquifères granulaires et rocheux probablement interconnectés. Cinq principaux facteurs influençant la géochimie des eaux souterraines ont été identifiés, soit i) la recharge par des eaux de précipitations récentes, ii) les interactions géochimiques eau-roche, iii) les échanges ioniques, iv) la présence d'aquitards d'argile marine ou d'intrusions d'eau salée, et v) les connexions hydrauliques entre le socle rocheux et les dépôts granulaires surfaciques. À partir d'un modèle numérique et des analyses chimiques, une relation entre l'âge de l'eau, sa géochimie, et son parcours a été mise en évidence pour un bassin versant particulier. L'âge de l'eau augmente de façon exponentielle avec la profondeur, suggérant que la composante horizontale de l'écoulement de l'eau souterraine prédomine sur la composante verticale. La concentration en Cu^{2+} , Pb^{2+} et Zn^{2+} est plus importante pour des eaux provenant de zones peu profondes tandis que la concentration en Mo^{2+} et Se^{2+} est plus importante pour des eaux provenant de zones plus profondes dans le socle rocheux. Des concentrations plus importantes en Pb^{2+} et Zn^{2+} pour des eaux provenant d'aquifères rocheux fracturés seraient alors indicatrices de connexions hydrauliques entre le socle rocheux et les dépôts granulaires, tandis que des concentrations plus importantes en Mo^{2+} et Se^{2+} pourraient être indicatrices d'une évolution vers des eaux souterraines plus matures. Bien que la fiabilité des résultats obtenus soit contestable, cela confirme qu'une modélisation numérique de l'écoulement de l'eau souterraine permettrait de mieux comprendre la géochimie de l'eau en relation avec le contexte hydrogéologique et l'évolution spatio-temporelle dans le système hydrodynamique souterrain.

REMERCIEMENTS

Je remercie le Dr. Romain Chesnaux, professeur à l'Université du Québec à Chicoutimi (UQAC) pour m'avoir proposé ce projet de recherche, pour son soutien et pour l'ensemble des discussions concernant l'orientation des travaux de recherche. Je remercie le Dr. Alain Rouleau, co-directeur de ce projet, qui s'est également montré très disponible et ouvert aux discussions. Je remercie également l'étudiant au doctorat Julien Walter pour son soutien, ses idées et ses conseils scientifiques ainsi que le Dr. Vincent Cloutier, professeur à l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT), pour sa participation au cours « Études supervisées », pour son atelier d'initiation à l'utilisation du logiciel *Statistica 12.0* et pour ses conseils techniques.

Je remercie l'ensemble de l'équipe du PACES Charlevoix/Haute-Côte-Nord, Marie-Line Tremblay, Denis Germaneau, Brigitte Poirier, David Noël et Patrick Simard, pour leur travail, leur soutien et leur contribution à l'avancement de ce projet. Je remercie plus particulièrement la professionnelle de recherche Mélanie Lambert pour sa grande disponibilité et son aide concernant l'utilisation des logiciels *ArcGIS* et *ArcHydroGroundwater*. À nouveau, je remercie particulièrement le professionnel de recherche Denis Germaneau pour son aide concernant l'utilisation du logiciel *Feflow 6.0*. Je suis également reconnaissante envers toute l'équipe du groupe de recherche R2eau, professeurs et étudiants, pour avoir suivi mon projet au cours des rencontres hebdomadaires et pour avoir contribué à orienter mes travaux dans la bonne direction. Je remercie les partenaires du PACES-CHCN ainsi que la Fondation de l'UQAC qui m'a octroyé une bourse d'étude très appréciée.

Finalement, je remercie mes parents, ma sœur Lorelei et mon conjoint Nicolas, de m'avoir toujours soutenue et supportée pendant ces deux années.

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ	i
REMERCIEMENTS	ii
TABLE DES MATIÈRES	iii
LISTE DES FIGURES	vi
LISTE DES TABLEAUX	xi
LISTE DES ANNEXES	xiii
 CHAPITRE I : INTRODUCTION	1
1.1. Problématique générale	1
1.2. État des connaissances	4
1.2.1. La géochimie des eaux souterraines dans le monde	6
1.2.2. La géochimie des eaux souterraines du Bouclier Canadien	10
1.3. Problématique et objectifs du sujet proposé	13
 CHAPITRE II : DESCRIPTION DE LA ZONE D'ÉTUDE	17
2.1. Description du territoire	17
2.1.1. Superficie et population	17
2.1.2. Physiographie et hydrographie principale	20
2.1.3. Climat et utilisation du territoire	23
2.2. Description de la géologie régionale	24
2.2.1. Géologie du socle cristallin	24
2.2.2. Géologie des unités de roches sédimentaires	27

2.2.3. Géologie des dépôts de surface	29
2.3. Description des contextes hydrogéologiques	34
CHAPITRE III : MÉTHODES	38
3.1. Méthodologie de collecte des données hydrogéochimiques	38
3.1.1. Élaboration de la campagne d'échantillonnage	39
3.1.2. Protocole d'échantillonnage	42
3.1.3. Mesure de paramètres <i>in situ</i>	45
3.1.4. Analyses chimiques et limites de détection	47
3.2. Méthodologie de traitement des données hydrogéochimiques	50
3.2.1. Contrôle de la qualité des données	50
3.2.2. Préparation des bases de données analytiques	51
3.2.3. Méthodes d'analyse graphique	53
3.2.4. Méthodes d'analyse statistique descriptive et méthodes d'analyse statistique multivariée	58
3.2.5. Modèles hydrogéologiques et modélisation numérique de l'écoulement de l'eau souterraine	62
CHAPITRE IV : SCENARIOS OF GROUNDWATER CHEMICAL EVOLUTION IN A REGION OF THE CANADIAN SHIELD BASED ON MULTIVARIATE STATISTICAL ANALYSIS	66
4.1. Abstract	67
4.2. Introduction	68
4.3. Study area	69
4.4. Geological and hydrogeological features	73
4.5. Methodology	74
4.5.1. Hydrogeochemical dataset	74

4.5.2. Graphical analysis	77
4.5.3. Data preparation for the Multivariate Statistical Analysis	80
4.5.4. Hierarchical Cluster Analysis (HCA)	82
4.5.5. R-mode Factor Analysis (RFA)	84
4.6. Results	85
4.6.1. Hierarchical Cluster Analysis (HCA)	85
4.6.2. R-mode Factor Analysis (RFA)	91
4.6.3. Stable isotopes $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$	95
4.7. Interpretation and discussion	96
4.8. Conclusion	109
 CHAPITRE V : MODÉLISATION NUMÉRIQUE DE L'ÉCOULEMENT DE L'EAU SOUTERRAINE	116
5.1. Caractérisation du bassin versant étudié	116
5.2. Conception du modèle	122
5.2.1. Préparation des données géomatiques	122
5.2.2. Géométrie du modèle	124
5.2.3. Conditions limites du modèle et propriétés hydrauliques	125
5.2.4. Calage du modèle	127
5.3. Traçage inverse de particule	130
5.4. Discussion et conclusions des simulations	133
 CHAPITRE VI : SYNTHÈSE ET CONCLUSIONS	136
RÉFÉRENCES.....	142
ANNEXES	148

LISTE DES FIGURES

Figure 1: Évolution géochimique de l'eau souterraine en fonction de la profondeur dans les roches cristallines (modifiée de Gascoyne et Kamineni, 1994)	11
Figure 2 : Zone d'étude : les régions de Charlevoix et de la Haute-Côte-Nord (d'après la base de données du PACES-CHCN)	19
Figure 3: Physiographie et principaux caractères structuraux des régions CHCN (d'après la base de données du PACES-CHCN)	22
Figure 4 : Géologie du socle rocheux des régions CHCN (d'après la base de données du PACES-CHCN)	26
Figure 5 : Colonne stratigraphique de la région de Charlevoix (tirée et modifiée de Lemieux et al, 2003)	27
Figure 6 : Géologie des dépôts de surface des régions CHCN (d'après la base de données du PACES-CHCN)	30
Figure 7 : Milieux aquifères exploités pour l'alimentation en eau potable dans les régions CHCN (d'après la base de données du PACES-CHCN)	36

Figure 8 : Conditions de confinement des milieux aquifères exploités pour l'alimentation en eau potable dans les régions CHCN (d'après la base de données du PACES-CHCN)	37
Figure 9: Localisation des sites d'échantillonnage selon le type d'aquifère exploité	41
Figure 10 : Station d'échantillonnage CHCN-127	46
Figure 11 : Diagramme de Durov (1948) appliqué aux 105 échantillons sélectionnés	56
Figure 12 : Diagramme de Stiff (1951) appliqué aux 105 échantillons sélectionnés et divisés en 4 grappes d'après les résultats obtenus par méthode d'analyse statistique multivariée	56
Figure 13 : Diagramme de Gibbs (1970) appliqué aux 105 échantillons distingués selon les 4 grappes déterminées par méthodes d'analyse statistique multivariée	57
Figure 14 : Diagramme binaire $\delta^{18}\text{O}$ VSMOW versus $\delta^2\text{H}$ VSMOW pour les 105 échantillons, distingués selon les 4 grappes déterminées par méthodes d'analyse statistique multivariée. Comparaison des grappes par rapport à la droite de référence « Global Meteoric Water Line » et à la composition isotopique de l'eau de mer	57
Figure 15: Location and principal structural features of the CHCN region, Quebec, Canada	72

Figure 16: Location of the sampling sites indicating the aquifer type intersected by the sampled wells	76
Figure 17: Durov diagram of the 105 groundwater samples labelled according to the aquifer type	79
Figure 18: Figure 18: Dendrogram and Stiff diagrams resulting from the HCA for the 105 groundwater samples, showing the distribution of these samples into four clusters, each having its own characteristic water type	88
Figure 19: Plot of the loadings for Factor 1 and Factor 2 (a) and for Factor 1 and Factor 3 (b) with Varimax normalized rotation. Plot of the factor scores for Factor 1 and Factor 2 (c) and for Factor 1 and Factor 3 (d) with the groundwater samples labelled according to their respective clusters	94
Figure 20: Plot of $\delta^{18}\text{O}$ VSMOW versus $\delta^2\text{H}$ VSMOW, with the groundwater samples labelled according to their respective cluster	96
Figure 21: Gibbs diagram plotting the TDS concentration as a function of the ratio between Cl and $\text{Cl}+\text{HCO}_3$ with the samples labelled according to their respective clusters	99
Figure 22: Plot of HCO_3^- concentration versus Ca^{2+} concentration (a), Mg^{2+} concentration versus Ca^{2+} concentration (b), Na^+ concentration versus Ca^{2+} concentration (c) and Na^+ concentration versus Cl^- concentration (d), with the groundwater samples labelled according to their respective clusters	101

Figure 23: Regional distribution of the 105 groundwater samples with the samples labelled according to their respective clusters and the geological context	104
Figure 24: Evolution of groundwater hydrogeochemistry. Plot of the factor scores for Factor 1 and Factor 2 with the samples labelled according to their respective clusters (a), and Stiff diagrams showing the relationship between the clusters and the groundwater groups' evolution (b)	108
Figure 25 : Localisation du bassin versant sélectionné pour la modélisation numérique de l'écoulement de l'eau souterraine	119
Figure 26 : Géologie des dépôts de surface du bassin versant sélectionné	120
Figure 27 : Milieux aquifères exploités pour l'alimentation en eau potable (a) et stations de mesure du niveau piézométrique de l'eau souterraine (b)	121
Figure 28: Combinaison des coupes stratigraphiques en un diagramme barrière 3-dimensions	123
Figure 19: Modèle conceptuel de la stratigraphie du bassin versant étudié en 2-dimensions	124
Figure 30: Présentation de la géométrie du modèle et localisation des points d'observations	125
Figure 31 : Conditions limites imposées au modèle numérique	126
Figure 32: Carte de la charge hydraulique simulée dans le bassin versant étudié	129

Figure 33: Relation entre l'âge simulé des particules par traçage inverse et la profondeur par rapport au niveau du sol	131
--	-----

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1: Paramètres chimiques analysés dans le cadre du projet PACES-CHCN	44
Tableau 2: Paramètres physico-chimiques mesurés in situ et spécifications des capteurs.	45
Tableau 3 : Suivi des paramètres physico-chimiques mesurés in situ. Station d'échantillonnage CHCN-127	47
Tableau 4: Méthodes de laboratoire et limites de détection des paramètres chimiques analysés par le laboratoire Maxxam Analytique	49
Tableau 5: Paramètres exclus des analyses statistiques multivariées	53
Tableau 6: Chemical parameters analysed in the laboratory	77
Tableau 7: Number of groundwater samples from bedrock aquifers and from granular aquifers for each water type	79
Tableau 8: Parameters excluded for the multivariate statistical analysis	81
Tableau 9: Descriptive statistics for the 105 groundwater samples	82
Tableau 10: Geochemical and physical characteristics of each cluster	89

Tableau 11: Number of groundwater samples in each cluster of Ca-HCO ₃ , Na-HCO ₃ , Ca-Cl, and Na-Cl water types, from bedrock aquifers and from granular aquifers	90
Tableau 12: Factor loadings and explained variance for the three factors with Varimax normalized rotation	92
Tableau 13 : Valeurs minimales et maximales de la conductivité hydraulique K (m/s) pour chaque horizon	127
Tableau 14 : Paramètres du modèle sélectionné	129
Tableau 15 : Âge simulé des particules par traçage inverse	130
Tableau 16 : Composition chimique de l'eau souterraine échantillonnée au point de départ du traçage inverse des particules tracées	133

LISTE DES ANNEXES

Annexe 1 : Protocole d'échantillonnage	148
Annexe 2 : Liste du matériel nécessaire pour l'échantillonnage	160
Annexe 3 : Fiche de terrain	165
Annexe 4 : Bases de données hydrogéochimiques (CD-Rom)	170
Annexe 5 : Coupes stratigraphiques	171

CHAPITRE I

INTRODUCTION

1.1. Problématique générale

Afin de caractériser la ressource en eau souterraine il est nécessaire de la quantifier, d'en évaluer la capacité de renouvellement mais aussi la qualité. La connaissance de la géochimie de l'eau souterraine est déterminante pour en évaluer la qualité. Le faciès chimique naturel des eaux souterraines répond à un déterminisme en partie dû à la nature lithologique des aquifères et des terrains superficiels traversés par l'eau (Blum et al., 2001). Les faciès des roches sont relativement bien connus alors que les caractéristiques chimiques des eaux ne le sont qu'à la faveur des analyses chimiques, réalisées dans le cadre de rares campagnes de suivi, aux objectifs et finalités très divers. La caractérisation hydrogéochimique d'un système aquifère implique la caractérisation géochimique et isotopique de l'eau souterraine, ainsi que des différents facteurs inhérents à son cheminement qui peuvent influencer sa composition. Parmi ces facteurs on distingue les propriétés lithologiques et hydrauliques du milieu, mais aussi l'âge de l'eau

ou son temps de résidence ainsi que les chemins d'écoulement de l'eau à travers le milieu géologique.

La lithologie correspond à la nature des roches d'une formation géologique (Foucault et Raoult, 2010). Selon la lithologie, la minéralogie sera différente. Les eaux souterraines et leur contenant (milieu géologique dans lequel elles se trouvent) sont constamment en interaction (Frape et al., 1984; Gascoyne et Kamineni, 1994; Varsanyi et Kovacs, 1994; Cloutier et al., 2008; Subramani et al., 2010; Walter, 2010). Les résultats de cette interaction sur la géochimie des eaux souterraines vont donc varier selon la lithologie de leur contenant. La lithologie d'un système aquifère aura également une influence sur les conditions de confinement selon ses paramètres hydrauliques.

Les paramètres hydrauliques les plus pertinents sont la transmissivité, la conductivité hydraulique et le coefficient d'emmagasinement. Ces paramètres peuvent être estimés par l'interprétation de tests hydrauliques *in situ*. La charge hydraulique correspond au niveau piézométrique de la nappe d'eau considérée et inclut les termes de pression et d'élévation de l'eau en hydraulique souterraine. Lorsque la charge hydraulique varie spatialement, un gradient hydraulique génère un écoulement directionnel. La conductivité hydraulique est définie par la loi de Darcy (éq. 1) et constitue un coefficient exprimant l'aptitude du milieu à laisser circuler l'eau. La conductivité hydraulique est étroitement reliée à la perméabilité intrinsèque du milieu (éq. 2).

$$Q = -KA \frac{\Delta H}{L} \quad (1)$$

Q : débit d'eau [L³/T]

K : conductivité hydraulique [L/T]

H : charge hydraulique [L]

L : distance [L]

A : section d'écoulement [L²]

$$K = k \frac{\rho g}{\mu} \quad (2)$$

K : conductivité hydraulique [L/T]

k : perméabilité intrinsèque [L²]

ρ : masse volumique [M/L³]

g : accélération de la pesanteur [L/T²]

μ : viscosité dynamique de l'eau [FT/L²]

Les conditions de confinement des aquifères sont déterminées par les contrastes de conductivité hydraulique des unités géologiques qui se superposent. On distingue ainsi des aquifères dits « confinés » ; c'est à dire isolés de la surface par une unité géologique

imperméable ; et des aquifères dits « de surface » qui eux ne seront limités au sommet par aucune unité imperméable. Un aquifère confiné contient une nappe d'eau captive, et un aquifère de surface contient une nappe d'eau libre. Le confinement aura une influence sur la géochimie des eaux souterraines puisque les eaux souterraines libres pourront être en interaction avec l'atmosphère, à l'inverse des eaux souterraines captives.

Pour une même distance parcourue, certaines eaux souterraines seront plus anciennes que d'autres, selon la conductivité hydraulique du milieu. Le temps de résidence d'une eau souterraine aura par ailleurs une influence sur sa géochimie compte tenu des cinétiques chimiques qui gèrent les réactions (Frape et al., 1984; Silva-Filho et al., 2009).

1.2. État des connaissances

Plusieurs auteurs (dont Melloul et Collin, 1992 ; Varsanyi et Kovacs, 1994 ; Güler et Thyne, 2004 ; Cloutier et al., 2008 ; Silva-Filho et al., 2009 ; Belkhiri et al., 2010 ; Subrahmani et al., 2010 ; Walter, 2010 ; Beaudry, 2013 ; Zghibi et al., 2014 ; et Montcoudiol et al., 2014) ont démontré que la caractérisation hydrogéochimique et isotopique d'un système aquifère permet d'identifier différents types d'eau souterraine et

les principaux facteurs influençant la composition géochimique de l'eau souterraine. La plupart de ces études ont également permis de démontrer l'existence d'une importante corrélation entre les conditions hydrogéologiques et la composition hydrogéochimique de l'eau souterraine.

Parmi ces études, Melloul et Collin (1992), Güler et Thyne (2004), Cloutier et al. (2008), Belkhiri et al. (2010), Zghibi et al. (2014) et Montcoudiol et al. (2014) ont utilisé les méthodes d'analyses statistiques multivariées en complément des méthodes d'analyses graphiques. Güler et al. (2002) ont par ailleurs démontré que la combinaison de méthodes d'analyses graphiques et statistiques permet de classer de façon solide et relativement objective une grande quantité de données.

Cette section fait, dans un premier temps état des connaissances de la géochimie des eaux souterraines dans diverses régions du monde (Melloul et Collin, 1992 ; Varsanyi et Kovacs, 1994 ; Güler et Thyne, 2004 ; Silva-Fihlo et al., 2009 ; Belkhiri et al., 2010 ; Subrahmani et al., 2010 et Zghibi et al., 2014), puis, dans un second temps, de la géochimie des eaux souterraines du Bouclier canadien (Frape et al., 1984 ; Gascoyne et Kamineni, 1994 ; Cloutier et al., 2008 ; Walter, 2010 ; Beaudry, 2013 ; et Montcoudiol et al., 2014).

1.2.1. La géochimie des eaux souterraines dans le monde

L'étude de la qualité des eaux souterraines d'un aquifère côtier de la région métropolitaine de Dan, en Israël, a permis de démontrer l'utilité de la méthode d'analyse en composantes principales (ACP) comme outil complémentaire aux méthodes d'analyses classiques, et sa fiabilité en terme d'identification des facteurs pouvant influencer la géochimie de l'eau (Melloul et Collin, 1992). Deux groupes d'eau majeurs caractérisant l'hydrogéochimie de cet aquifère côtier ont été identifiés : Ca-HCO₃ et Na-Cl. La distance à la mer, la proximité de courants de surface, la profondeur des puits de pompage et la lithologie de la zone saturée et insaturée ont été identifiées comme les principaux facteurs influençant la géochimie de l'eau souterraine. Melloul et Collin (1992) ont par ailleurs observé que l'évolution géochimique des eaux souterraines en fonction du temps peut être mise en évidence à partir des résultats de l'analyse en composantes principales.

Varsanyi et Kovacs (1994) ont démontré que la région des grandes plaines hongroises peut être divisée en trois parties sur la base de la concentration en éléments majeurs de l'eau souterraine, tandis que cette division correspond à des unités géologiques préalablement déterminées. Deux principaux types d'eau ont été identifiés : Ca-Mg-HCO₃, avec une faible valeur du total des solides dissous, et Na-HCO₃, avec un total des solides dissous beaucoup plus élevé. Différentes sources de Na⁺, Ca²⁺ et Mg²⁺ ont été

distinguées comme l'altération d'albite, les échanges ioniques entre particules argileuses, ou encore la dissolution de calcite et de dolomite.

Güler et Thyne (2004) ont étudié la géochimie des eaux souterraines de la vallée « Indian Wells-Owen » en Californie du Sud, aux États-Unis, et ont démontré qu'elles peuvent être classifiées comme eaux de zones de recharge de type Ca-Na-HCO₃ ou Na-Ca-HCO₃, eaux de zone de transition de type Na-HCO₃-Cl ou eaux de zones de décharge de type Na-Cl. Pour cette région dominée par un socle de roches ignées ou métamorphiques, et par endroit par des dépôts sédimentaires de bassin, les résultats des analyses statistiques multivariées et des modélisations géochimiques inverses ont permis de déterminer que l'altération des silicates, la dissolution des sels, la précipitation de calcite, ou de silice amorphe, ainsi que les échanges ioniques étaient les principales réactions responsables de l'évolution hydrogéochimique des eaux souterraines.

Cloutier et al. (2008) ont étudié l'hydrogéochimie des eaux souterraines du système aquifère de roches sédimentaires Paléozoïques des Basses-Laurentides. Ce système aquifère correspond à des formations sédimentaires Cambrio-Ordoviciennes sub-horizontales reposant sur un socle cristallin Grenvillien. Les formations sédimentaires sont quasi-totalement recouvertes de dépôts quaternaires. L'analyse hydrogéochimique des 157 échantillons récoltés indique une importante corrélation entre les conditions hydrogéologiques et la géochimie des eaux souterraines. La combinaison des méthodes

d'analyse statistique multivariée, AHG et ACP, et des méthodes de représentation graphique telles que le diagramme de Stiff et le diagramme de Piper a permis de déterminer trois principaux types d'eau : Ca-Mg-HCO₃, Na-HCO₃ et Na-Cl, correspondant respectivement à des eaux modernes, évoluées et anciennes, et caractérisant respectivement des zones de recharge, de transition, et des zones de confinement des eaux souterraines (Cloutier et al., 2008).

Silva-Filho et al. (2009) ont étudié un système aquifère côtier principalement constitué de gneiss polymétamorphique dans la région océanique de Niteroi, à Rio de Janeiro, au Brésil. La caractérisation hydrogéochimique et isotopique de ce système aquifère a permis d'identifier trois principaux types d'eau souterraine : Na-Ca-Cl-HCO₃, Na-Ca-Cl-SO₄ et Na-Mg-Ca-HCO₃-Cl-SO₄. Les résultats des analyses statistiques et isotopiques ont montré que l'évolution de ces eaux souterraines est contrôlée par trois principaux facteurs : (i) la dissolution des minéraux impliquant l'eau, le CO₂ biogénique et le milieu géologique, (ii) les réactions d'oxydo-réduction impliquant la matière organique, et (iii) le temps de résidence de l'eau souterraine. L'appauvrissement en $\delta^{18}\text{O}$ de l'aquifère et la forte corrélation entre NO₃ et les ions majeurs a permis de conclure que l'importante salinité observée est associée aux rejets d'eaux usées et non à une intrusion d'eau marine (Silva-Filho et al., 2009).

En Algérie, la combinaison de méthodes d'analyses statistiques multivariées et d'une modélisation géochimique inverse a permis de définir la variation et l'origine génétique des paramètres chimiques des eaux souterraines de la plaine Ain Azel (Belkhiri et al., 2010). L'application de l'Analyse hiérarchique en grappes (AHG), une méthode d'analyse statistique multivariée, a notamment contribué à l'identification de trois groupes d'eau majeurs: Ca-Mg-HCO_3 , Ca-Mg-Cl-HCO_3 et $\text{Mg-Ca-HCO}_3\text{-Cl}$ respectivement associés à des zones de recharge, de transition et de décharge des eaux souterraines. La dissolution de minéraux évaporitiques, la précipitation de minéraux carbonatés et l'altération de minéraux silicatés ont été identifiées comme étant les principales réactions responsables de l'évolution géochimique des eaux souterraines.

Subramani et al. (2010) ont étudié la géochimie de l'eau souterraine et identifié les processus hydrogéochimiques influençant celle-ci pour le bassin de la rivière Chithar, en Inde. Cette région est dominée par un socle rocheux Protérozoïque (Post-Archéen) de quartzite ou de gneiss. La concentration en silice dissoute, en fluorures et la valeur de l'alcalinité reflètent les effets de l'interaction eau-roche sur la géochimie de l'eau souterraine. Cependant, la concentration en nitrates, chlorures, et sulfates illustre que cette géochimie est également influencée par les activités anthropiques, notamment les activités d'irrigation ou l'utilisation de fertilisants (Subramani et al., 2010).

En Tunisie, la caractérisation hydrogéochimique du système aquifère de Korba, situé au nord-est de la péninsule de Cap-Bon, a permis d'identifier trois principaux types d'eau : Ca-Cl, Na-Cl, et Ca-SO₄ (Zghibi et al., 2014). La combinaison d'analyses graphiques et d'analyses statistiques multivariées a contribué à mettre en évidence différents processus de salinisation des eaux souterraines étudiées. Les résultats d'analyses statistiques multivariées AHG et ACP ont montré que la salinisation des eaux souterraines est contrôlée par (i) les échanges cationiques liés à l'intrusion d'eau de mer, mais également par (ii) les échanges cationiques et la pollution résultant d'activités anthropogéniques (Zghibi et al., 2014).

1.2.2. La géochimie des eaux souterraines du Bouclier Canadien

Selon Frappe et al. (1984), la chimie des eaux récentes et peu profondes du Bouclier canadien est contrôlée par la composition de la roche locale, tandis que les réactions de dissolution y sont dominantes et que la composition isotopique de ces eaux reflète celle des précipitations. À l'inverse, la composition isotopique et chimique des eaux plus profondes et salées serait le résultat d'une interaction extensive et à basse température avec le socle rocheux. Toutes les eaux salées du Bouclier canadien ont une composition chimique similaire, ce qui reflèterait probablement une histoire géochimique commune.

Selon le modèle de Gascoyne et Kamineni (1994) schématisé en figure 1, les eaux souterraines récentes du Bouclier canadien sont faiblement concentrées, légèrement alcalines et de type Ca-HCO_3 . Elles évolueraient ensuite en eaux de type Na-HCO_3 avec une augmentation de l'alcalinité due à l'interaction avec les plagioclases, la précipitation de calcite et les échanges ioniques avec les minéraux argileux. Ces eaux peuvent éventuellement devenir sulfatées (SO_4) selon la présence ou non de minéraux sulfurés. Plus en profondeur, la salinité des eaux augmente et elles deviennent chlorurées. Ce type d'évolution en fonction de la profondeur ou en fonction de l'écoulement le long du gradient hydraulique serait comparable pour tout type de roche cristalline (Walter, 2010).

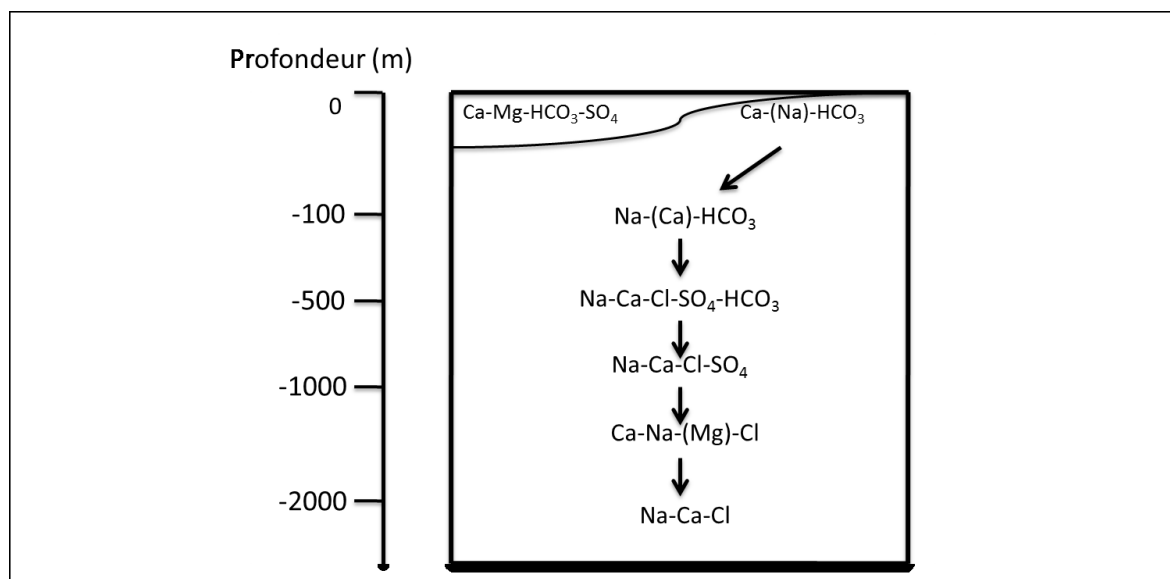


Figure 1 : Évolution géochimique de l'eau souterraine en fonction de la profondeur dans les roches cristallines (modifiée de Gascoyne et Kamineni, 1994).

Dans la région Saguenay-Lac-Saint-Jean au Québec, la caractérisation hydrogéochimique des eaux souterraines a permis de définir deux principaux types d'eau : (Na-Ca)-HCO₃ et (Na-Ca)-Cl (Walter, 2010). La valeur moyenne du total des solides dissous pour le premier type est de 300 mg/L, et elle est de 4 000 mg/L pour le second type d'eau. Les résultats des analyses géochimiques et isotopiques suggèrent diverses origines à la salinité observée comme la participation de l'eau de la mer Laflamme (10 000 ans BP), les interactions entre les eaux souterraines et la roche (dissolution), ou encore les interactions entre les eaux souterraines et des dépôts sédimentaires paléozoïques d'origine marine.

Beaudry (2013) a étudié l'hydrogéochimie de l'aquifère rocheux régional de Montérégie Est, au Québec. Les résultats des analyses géochimiques, isotopiques et statistiques ont notamment permis d'identifier des zones de recharge caractérisées par des eaux souterraines récentes, de type Ca-HCO₃, à pH relativement faible et dont la composition est contrôlée par la dissolution des carbonates. L'interprétation des données géochimiques a également permis de définir un modèle conceptuel d'écoulement des eaux souterraines remettant alors en cause le modèle original uniquement basé sur les données hydrogéologiques (Beaudry, 2013).

Montcoudiol et al. (2014) ont étudié la géochimie de l'eau souterraine en Outaouais, au Québec. Cette région est caractérisée par une géologie complexe puisqu'on

distingue trois provinces géologiques : (i) la succession sédimentaire clastique et carbonatée de la Plate-forme du Saint-Laurent, (ii) les roches sédimentaires et métamorphiques de l'orogène appalachienne et (iii) les roches cristallines silicatées du Bouclier canadien. Le socle rocheux est recouvert par des dépôts de surface discontinus et hétérogènes déposés à la fin de la dernière période glaciaire, la glaciation du Wisconsin. Deux méthodes d'analyse statistique multivariée, l'Analyse factorielle (AF) et l'AHG ont été combinées afin d'identifier différents faciès d'eau souterraine et leur distribution. Dans cette région du Québec, l'invasion de la mer Champlain à la fin de la dernière glaciation a encore une influence sur la géochimie de l'eau souterraine. La géochimie de l'eau souterraine est également influencée par les interactions avec le socle rocheux silicaté, les échanges cationiques et la recharge en eau fraîche (Montcoudiol et al., 2014).

1.3. Problématique et objectifs du sujet proposé

En 2008, le gouvernement québécois a mis en place le Programme d'acquisition de connaissances sur les eaux souterraines (PACES). Ce programme vise à dresser un portrait des eaux souterraines à l'échelle nationale, le but ultime étant de protéger la ressource et d'en assurer la gestion durable (Chesnaux et al., 2011a). En mars 2012 débute le projet PACES dans les régions Charlevoix/Haute-Côte-Nord (PACES-CHCN). Il couvre un territoire

d'environ 4500 km² le long de la rive Nord du fleuve Saint-Laurent. La réalisation du projet PACES dans ces régions a permis de créer et d'avoir accès à d'importantes banques de données tant géochimiques, que géophysiques ou encore géologiques. Aucune caractérisation hydrogéologique régionale n'avait encore été réalisée sur ce territoire tandis que le développement industriel, la production porcine ainsi que la perspective de développement de bleuetières et de cannebergières y constituent des facteurs de risque de contamination des eaux souterraines (Gouvernement du Québec, 2015a).

Ce projet de maîtrise s'insère et intervient dans le cadre du PACES-CHCN 2012-2015. Il a été mené à l'UQAC (Université du Québec à Chicoutimi), avec le soutien du groupe de recherche R2eau (Risque Ressource Eau) au sein d'une équipe de travail multidisciplinaire constituée de professeurs, de professionnels de recherche et d'étudiants au baccalauréat, en maîtrise et en doctorat en Sciences de la Terre.

La caractérisation hydrogéochimique et isotopique d'un système aquifère permet d'identifier différents types d'eau souterraine ainsi que les principaux facteurs influençant sa composition. Le contexte hydrogéologique est cependant un facteur important influençant la géochimie des eaux souterraines. La mise en relation du contexte hydrogéologique avec la caractérisation hydrogéochimique et isotopique d'un système aquifère permettrait donc une meilleure caractérisation des eaux souterraines, de leur système d'écoulement, et de leur évolution.

La problématique de ce projet de maîtrise porte sur la mise en évidence de la relation entre le contexte hydrogéologique et la géochimie des eaux souterraines dans les régions de Charlevoix et de la Haute-Côte-Nord. Afin de répondre à cette problématique, trois objectifs ont été définis : i) caractériser la composition hydrogéochimique et isotopique des eaux souterraines afin d'identifier les différents faciès chimiques et de déterminer l'âge relatif des eaux par datation isotopique ; ii) caractériser la géologie et la géomorphologie des régions de Charlevoix et de la Haute-Côte-Nord afin de conceptualiser la zone étudiée et d'en déduire les différents contextes hydrogéologiques et iii) mettre en relation ces deux caractérisations afin d'émettre des conclusions sur la relation entre l'hydrogéodynamique et les caractéristiques géochimiques de l'eau souterraine. Pour atteindre ces objectifs, la démarche méthodologique utilisée et détaillée au Chapitre III peut se résumer en quatre points :

- i) Caractérisation physiographique et hydrographique, géologique et hydrogéologique du territoire étudié.
- ii) Échantillonnage et analyse en laboratoire de l'eau souterraine.
- iii) Utilisation combinée de méthodes d'analyse graphique, statistique descriptive et multivariée afin de classer les eaux échantillonnées en différents groupes et d'étudier la signification de ces regroupements en relation avec l'évolution de l'eau souterraine dans le système hydrodynamique souterrain.

- iv) Modélisation numérique de l'écoulement de l'eau souterraine pour un bassin versant particulier afin de produire des modèles d'écoulement et de mettre en relation les caractéristiques géochimiques préalablement mises en évidence avec le parcours de l'eau souterraine.

Le chapitre II présente la zone d'étude. Le chapitre IV présente les résultats de la caractérisation hydrogéochimique des eaux souterraines en relation avec les contextes hydrogéologique à l'aide de méthodes d'analyses graphiques et statistiques ; il est présenté sous la forme d'un article scientifique soumis à la revue *Journal of Hydrology - Regional Studies*. Le chapitre V présente les résultats de la modélisation numérique de l'écoulement des eaux souterraines et le chapitre VI présente une synthèse de l'ensemble du mémoire.

CHAPITRE II

DESCRIPTION DE LA ZONE D'ÉTUDE

Ce chapitre présente les principales caractéristiques des régions de Charlevoix et de la Haute-Côte-Nord. La géologie, mais aussi la physiographie, l'hydrographie, le climat et l'occupation du territoire étudié sont autant d'éléments dont la connaissance est pertinente dans le cadre d'une caractérisation géochimique de l'eau souterraine en relation avec le contexte hydrogéologique.

2.1. Description du territoire

2.1.1. Superficie et population

Les régions de Charlevoix et de la Haute-Côte-Nord, de la province de Québec (Canada) se situent au nord-est de la ville de Québec, le long de la rive nord du fleuve

Saint-Laurent. Ce territoire regroupe trois Municipalités Régionales de Comté (MRC), soit celles de Charlevoix, de Charlevoix-Est, et de la Haute-Côte-Nord ; deux Organismes de bassin versant (OBV), celui de Charlevoix-Montmorency et celui de Haute-Côte-Nord ; ainsi que 22 municipalités (Figure 2). La zone d'étude s'étend sur 275 km de long par environ 35 km de large et occupe une superficie de 4 500 km². La population qui y réside est estimée à 42 000 habitants principalement regroupés dans les villes de Baie-Saint-Paul (7 332 habitants), la Malbaie (8 862 habitants) et Forestville (3 270 habitants). Une importante composante touristique s'ajoute à la population en période estivale (Statistiques Canada, 2012a, 2012b, 2012c).

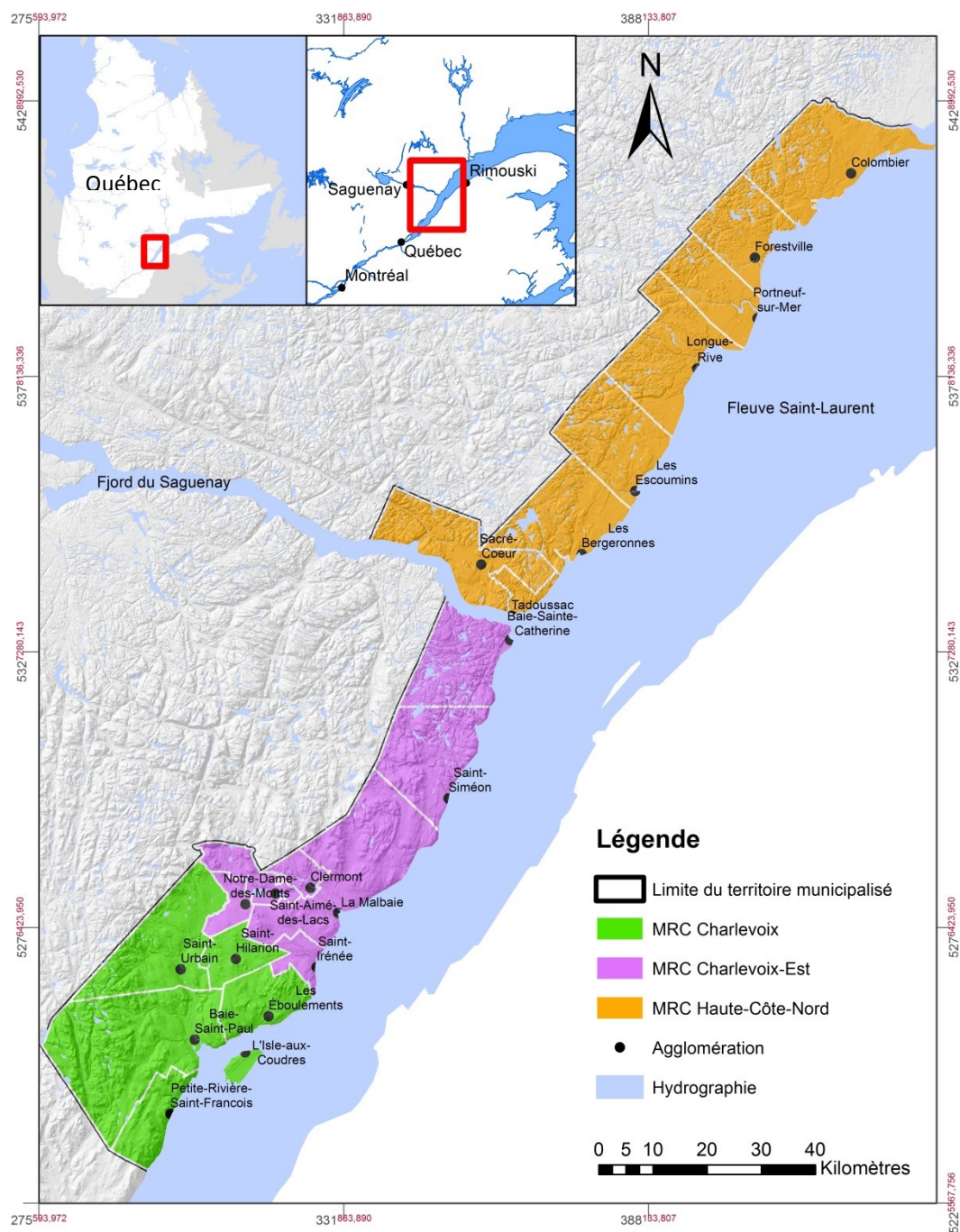


Figure 2 : Zone d'étude, les régions de Charlevoix et de la Haute-Côte-Nord (d'après la base de données du PACES-CHCN).

2.1.2. Physiographie et hydrographie principale

La région de Charlevoix est caractérisée par une topographie singulière résultant d'un impact météoritique, daté de 362 à 375 Ma, l'Astroblème de Charlevoix (Figure 3). Cet impact a créé un graben annulaire d'une circonférence de 52 km dans lequel se jettent de part et d'autre les rivières Malbaie et du Gouffre, et dont le plateau de Saint-Hilarion constitue la partie centrale. Au centre de ce plateau culmine le Mont des Éboulements à 768 mètres d'altitude. Le Mont des Éboulements est délimité par des failles normales et est entouré de remontées (collines) et de dépressions annulaires, telles que les vallées de Baie-Saint-Paul et de la Malbaie où la surface des terrains est proche du niveau de la mer (Rondot, 1989). La région de Charlevoix s'étend le long du rift du Saint-Laurent, une importante zone sismique. La région présente de nombreuses failles normales formées ou réactivées au cours des différents événements géologiques et dont plusieurs sont considérées comme encore actives (Figure 3).

La Haute-Côte-Nord peut être divisée en trois composantes physiographiques distinctes: (i) le plateau Laurentien, (ii) les basses collines des Laurentides et (iii) les plaines côtières. Ces trois composantes constituent généralement trois bandes parallèles entre elles dont les altitudes moyennes diminuent de l'intérieur des terres vers le fleuve Saint-Laurent (Figure 3). Le plateau laurentien couvre la majeure partie des hautes terres. Les

basses collines des Laurentides constituent généralement la zone de transition entre le plateau laurentien et les plaines côtières. Les plaines côtières sont composées de plaines fluviales de grandes étendues développées dans certaines vallées importantes telles que celles des rivières Portneuf et du Sault-aux-Cochons, ainsi que de plaines deltaïques formées à l'embouchure des rivières lors de la régression de la mer de Goldthwait. C'est le cas notamment des plaines deltaïques des Escoumins, de Sainte-Anne-de-Portneuf et de Betsiamites, dont l'altitude diminue progressivement vers le fleuve (Cousineau et al., 2014).

Un autre élément physiographique important est le fjord du Saguenay, dont l'embouchure se situe entre Tadoussac et Baie-Sainte-Catherine, qui recoupe le territoire étudié et constitue la frontière entre les régions de Charlevoix et de la Haute-Côte-Nord (Figure 3). Le fjord s'insère au sein de la dépression allongée formée par le graben du Saguenay bordé de part et d'autre par un important système de failles (Cousineau et al., 2014).

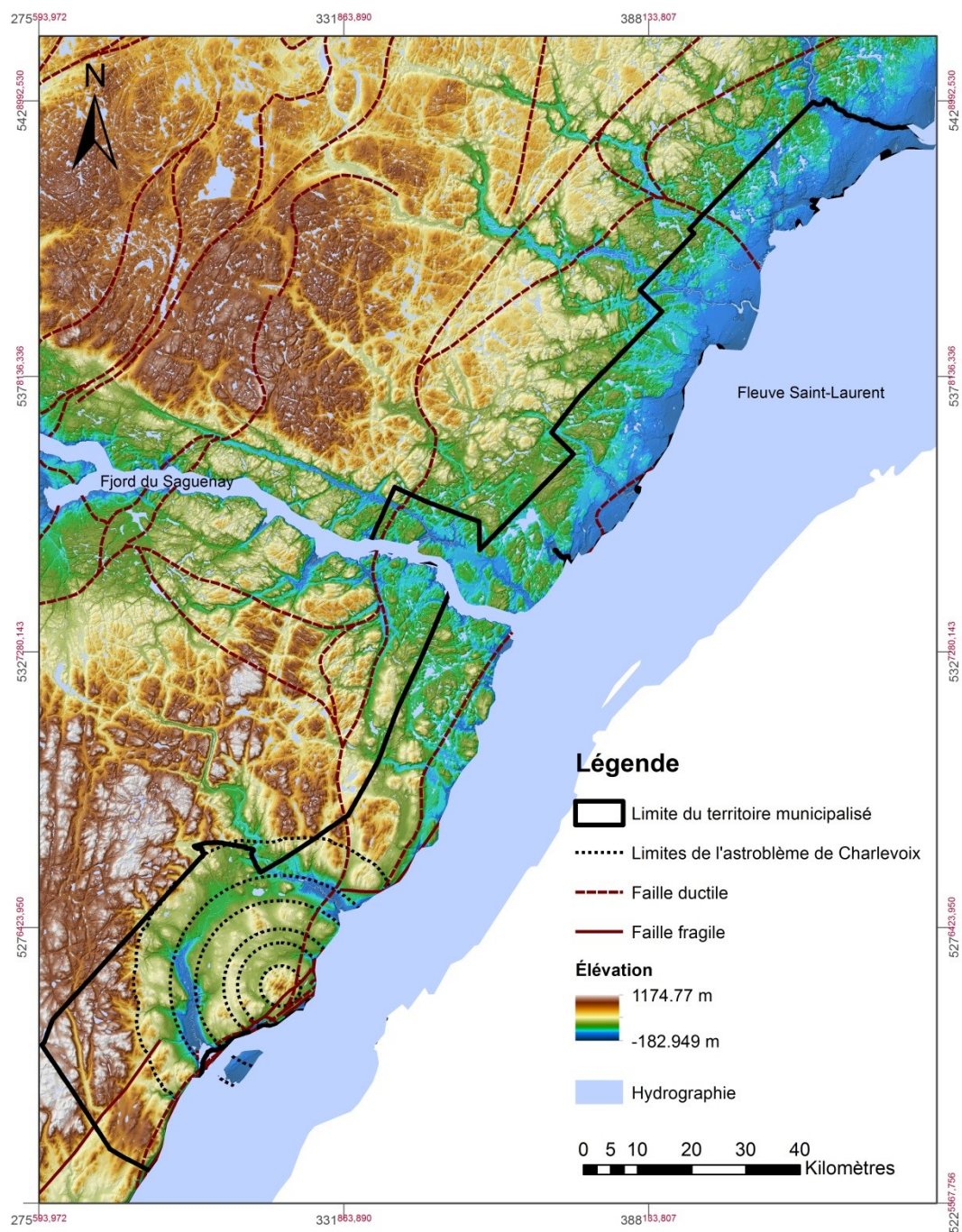


Figure 3 : Physiographie et principaux caractères structuraux des régions CHCN (d'après la base de données du PACES-CHCN).

Du point de vue hydrographique, le fleuve Saint-Laurent capte sept des treize régions hydrographiques du Québec (Gouvernement du Québec, 2015b). Les régions de Charlevoix et de la Haute-Côte-Nord occupent cinq régions hydrographiques, soit (i) Saint-Laurent nord-est, (ii) Saint-Laurent nord-ouest, (iii) îles du fleuve Saint-Laurent, (iv) Saguenay/Lac-St-Jean et (v) Fleuve Saint-Laurent. Les quatre premières régions sont divisées en 24 bassins versants de niveau 1 dont la superficie varie de 102 km² pour le bassin versant de la rivière Ragueneau à 85 220 km² pour le bassin versant de la rivière Saguenay.

2.1.3. Climat et utilisation du territoire

Le climat de la zone d'étude est caractérisé par des hivers froids et longs, et des étés courts, chauds et humides. L'amplitude thermique (différence entre les hautes et basses températures) de ce climat est approximativement de 30°C. Les précipitations sont importantes tout au long de l'année et dépassent généralement 900 mm par année (Gouvernement du Québec, 2015c). La zone d'étude est dominée par des peuplements d'arbres feuillus et mélangés. La majeure partie du territoire est utilisée à des fins forestières. Des zones agricoles se retrouvent principalement dans la région de Charlevoix,

au voisinage de l'astrolème et en bordure du Saint-Laurent. Par contre, des zones humides se retrouvent principalement en Haute-Côte-Nord, en bordure du Saint-Laurent.

2.2. Description de la géologie régionale

Le territoire Charlevoix/Haute-Côte-Nord se situe à la frontière de trois provinces géologiques de l'Est du Canada: (i) les roches cristallines de la Province de Grenville au nord-ouest, (ii) la succession inférieure sédimentaire paléozoïque de la Plate-forme du Saint-Laurent et (iii) les roches déformées et transportées de l'orogène appalachienne au sud-est.

2.2.1. Géologie du socle cristallin

Le socle rocheux cristallin est composé de roches protérozoïques de la province géologique du Grenville (Lemieux et al, 2003). Ce sont principalement des roches ignées intrusives et des roches de haut grade métamorphique. Dans la région de Charlevoix, ces roches se composent principalement de gneiss charnockitique à pyroxène et feldspath

vert, de gabbro et d'anorthosite transformés en migmatites charnockitiques lors de l'orogénèse grenvilienne (Figure 4 ; Rondot, 1989). En Haute-Côte-Nord, les roches du Grenville incluent des roches migmatiques et des roches intrusives du type gabbro (Figure 4). Le socle rocheux grenvilien est recouvert par les roches sédimentaires du Paléozoïque inférieur de la plate-forme du Saint-Laurent juxtaposées contre les unités accrétées de l'orogène appalachienne ; ces roches sédimentaires sont décrites dans la partie suivante.

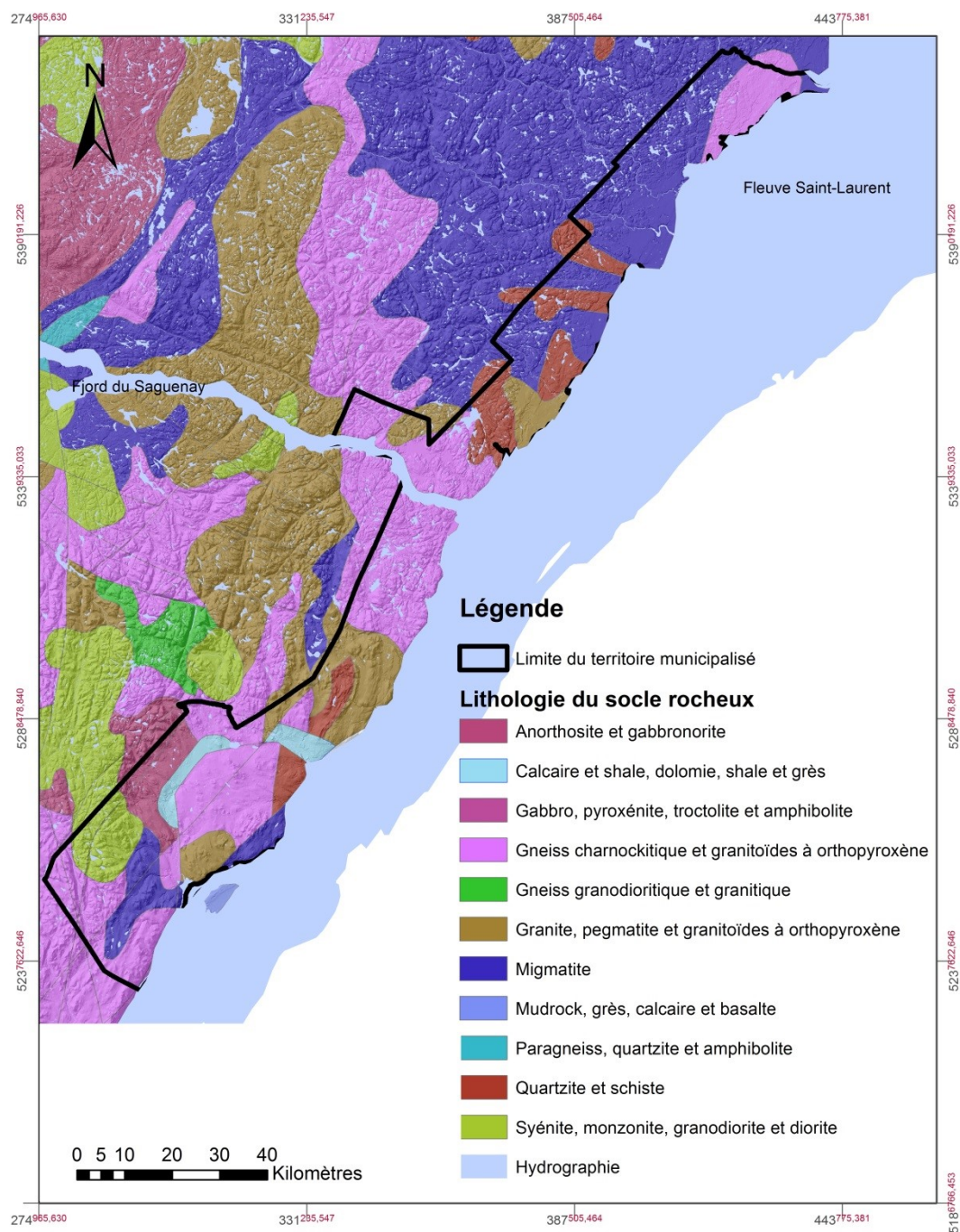


Figure 4: Géologie du socle rocheux des régions CHCN (d'après la base de données du PACES-CHCN).

2.2.2. Géologie des unités de roche sédimentaire

La succession Paléozoïque de la Plate-forme du Saint-Laurent dans la zone d'étude repose en discordance sur le socle rocheux métamorphique précambrien. Cette succession peut être divisée en trois intervalles (Figure 5): (i) une succession inférieure de roches silicoclastiques comprenant les Formations de Cap-aux-Oies et de Cap-à-l'Aigle, (ii) un intervalle médian de calcaires de l'Ordovicien incluant le Groupe Rivière Noire, la Formation de Deschambault et le facies Rivière du Moulin, et (iii) une succession supérieure de roches silicoclastiques à grains fins comprenant les Formations de Saint-Irénée et de Lotbinière, et le « nouveaux faciès » (Lemieux et al, 2003).

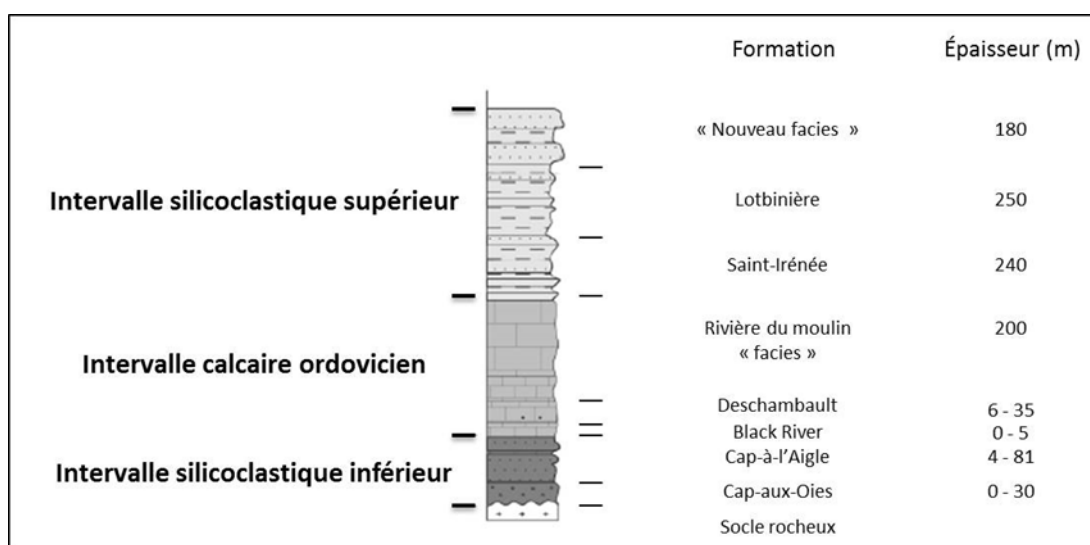


Figure 5: Colonne stratigraphique de la région de Charlevoix (modifiée de Lemieux et al., 2003). La figure n'est pas à l'échelle.

Le premier assemblage de roches se compose principalement de grès quartziques contenant localement des fragments de brèches de faille. L'épaisseur de cette succession de roches silicoclastiques présente une variation latérale significative. En effet, la Formation de Cap-aux-Oies, qui n'est pas datée, varie de 10 à 30 m d'épaisseur. La Formation Cap-à-l'Aigle de l'Ordovicien moyen repose en discordance sur la formation précédente et varie de 4 à 81 m d'épaisseur. Le second assemblage de roches est constitué de mudstone calcaire, de wackestone, de packstone calcaire et de grainstone. Localement, on trouve des fragments de brèche et de pseudotachylite. Certaines unités de cette succession montrent également d'importantes variations d'épaisseur latérales. Il n'existe pas de section complète pour le faciès Rivière du Moulin, qui recouvre la Formation de Deschambault, l'épaisseur maximale est donc estimée mais n'est pas réellement connue (Lemieux et al, 2003). Le troisième et dernier assemblage de roches est composé de grès calcaire à grains fins et de schiste recouverts de grès lithique à grains grossiers et de dépôts de schistes épais. Aucune analyse détaillée n'a été menée sur les unités de cette succession en raison d'une mauvaise exposition (Lemieux et al, 2003).

Les roches sédimentaires de la plateforme du Saint-Laurent sont localisées entre les Basses Terres du Saint-Laurent et la plate-forme d'Anticosti. On les trouve principalement à l'intérieur et en périphérie des vallées de Baie-Saint-Paul et de la Malbaie (Cousineau et al., 2014). Globalement, les assemblages de grès, tels que les Formations de Cap-à-l'Aigle et de Cap-aux-Oies, ont une extension latérale limitée. Cela

est dû au contrôle topographique lors de l'amorce de la transgression marine à l'origine de leur dépôt (Rondot, 1989).

Les roches de l'orogène des Appalaches affleurent principalement à l'Isle-aux-Coudres, où deux formations sont connues. La Formation Saint-Bernard-sur-Mer, dans le sud-est, se compose de grès et de schistes rouges ou verts, tandis que la Formation Isle-aux-Coudres, dans le nord-ouest, comprend grès blancs et schistes gris (Rondot, 1989).

2.2.3. Géologie des dépôts de surface

Le socle rocheux cristallin et les unités de roche sédimentaire affleurent rarement dans la zone d'étude du fait d'une importante couverture de dépôts de surface d'âge quaternaire. Ces dépôts de surface sont principalement composés de sédiments glaciaires, fluvioglaciaires, glaciolacustres, glaciomarins et marins (Figure 6). Les sédiments lacustres, éoliens, organiques et les dépôts de versant ne représentent qu'une faible proportion des dépôts recouvrant le territoire étudié (Cousineau et al., 2014).

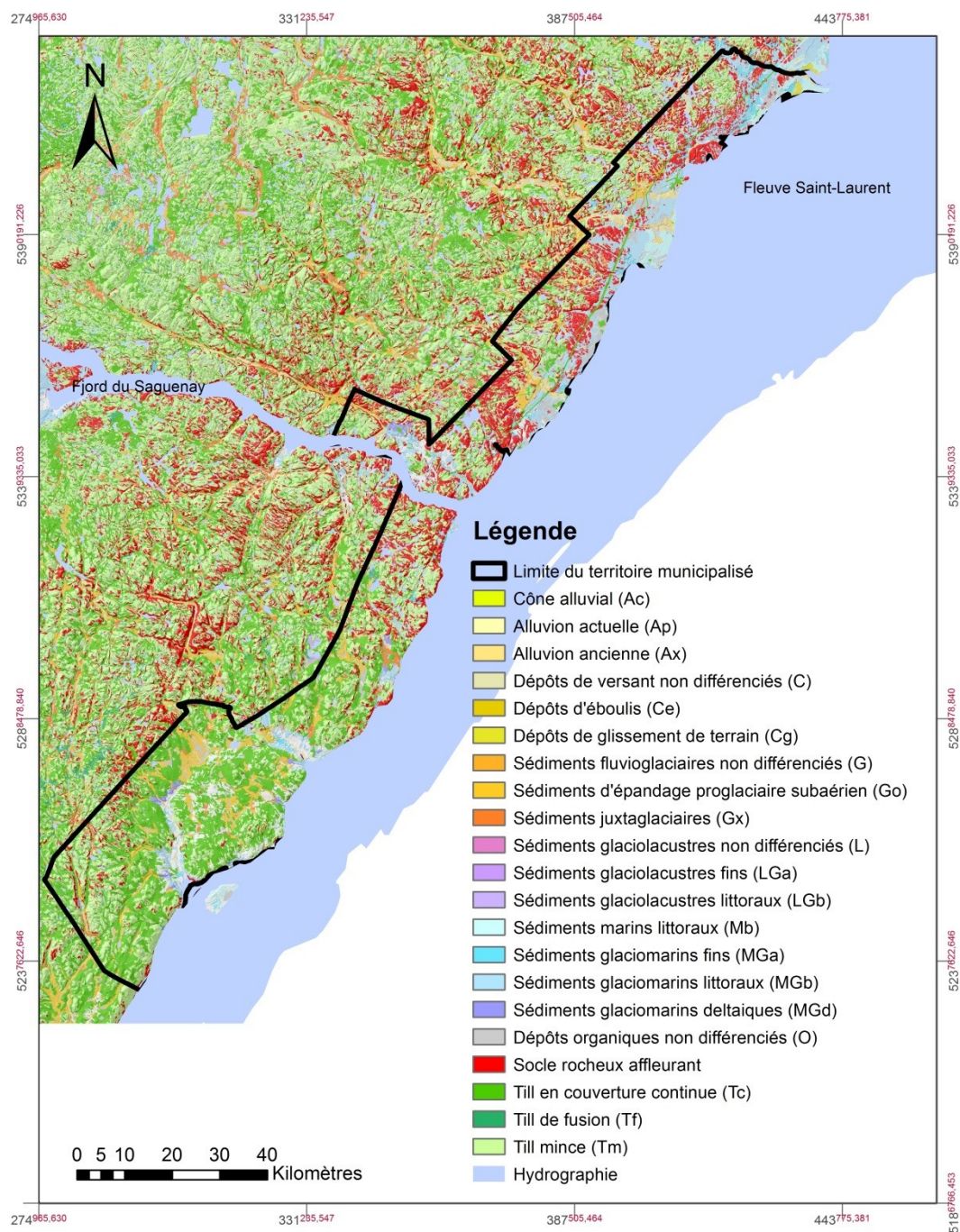


Figure 6 : Géologie des dépôts de surface des régions CHCN (d'après la base de données du PACES-CHCN).

Les dépôts glaciaires correspondent à des dépôts de till (Tc, Tm, Tf). Le till est caractérisé par un diamicton à matrice sablo-silteuse à silto-argileuse mis en place par le glacier et reposant généralement en discordance sur le roc ou sur des dépôts glaciolacustres (Cousineau et al., 2014).

Les sédiments fluvioglaciaires (G) correspondent principalement à des sédiments juxtaglaciaires (Gx), à des sédiments des moraines frontales de Saint-Narcisse, de Mars-Batiscan et de Rochette (GxT), et à des sédiments d'épandage subaérien (Go). Les sédiments juxtaglaciaires (Gx) sont composés de sable, de gravier et de blocs stratifiés, généralement affectés par des failles et des déformations internes liées au processus d'englaciation ou de déglaciation. Ils forment des eskers ; principalement localisés dans les dépressions et les fonds de vallées ; des kames, des deltas-kames, et des crêtes morainiques dont la surface est généralement bosselée (Cousineau et al., 2014). Les sédiments des moraines frontales de Saint-Narcisse, de Mars-Batiscan et de Rochette (GxT) sont constitués de till, de blocs et de gravier mis en place au front d'un glacier. Les sédiments d'épandage subaérien (Go) sont composés de sable, de gravier et de blocs stratifiés bien triés formant des replats et des plaines d'épandage.

Les sédiments glaciolacustres comprennent des silts argileux (sédiments fins d'eau profonde LGa), des sables et des graviers littoraux, pré littoraux et deltaïques (sédiments littoraux et sublittoraux LGb, et sédiments deltaïques et prodeltaïques LGd) mis en place à

l'embouchure des cours d'eau qui se déversaient dans des lacs proglaciaires (Cousineau et al., 2014). Les principaux dépôts glaciomarins observés sont des sédiments fins d'eau profonde (Mga), des sédiments littoraux et pré littoraux (MGb), des sédiments deltaïques et prodeltaïques (MGd) et des sédiments intertidaux (MGi), mis en place lors de l'épisode de la mer de Goldthwait. Ils sont composés de silt argileux, sable, silt-sableux, sable graveleux et graviers stratifiés bien triés (Cousineau et al., 2014).

Les sédiments marins (M, Ma, Mb) ont été mis en place lors de l'épisode postglaciaire de la mer de Goldthwait. Ils sont principalement composés de silts et d'argiles ainsi que de sables et graviers littoraux, pré littoraux et deltaïques, et ils sont généralement fossilifères. Les dépôts glaciomarins se distinguent des sédiments marins par la présence de débris délestés tels des cailloux, des blocs et du gravier (Cousineau et al., 2014).

Les sédiments alluviaux (A) correspondent à des sédiments d'alluvions actuelles (Ap), des sédiments de cône alluviaux (Ac), et des alluvions de terrasses fluviales anciennes (Ax) mis en place le long de systèmes fluviaux. Ils sont constitués de sable, de silt-sableux, de sable graveleux, et de graviers, et ils contiennent fréquemment de la matière organique (Cousineau et al., 2014)

Globalement, les dépôts de till représentent la couverture la plus importante tant pour la région de Charlevoix que pour la région de la Haute-Côte-Nord. Dans la région de Charlevoix, la présence de bourrelets de gravier et de blocs associés à la moraine de Saint-Narcisse ont favorisé la formation de plusieurs lacs d'origine glaciaire responsables de grandes étendues planes de sédiments glaciolacustres. La vallée du Gouffre et la vallée de la Malbaie ont favorisé le confinement de sédiments d'origine marine qui se sont accumulés au fond de ces vallées. L'écoulement des eaux de fonte le long de chenaux qui se jetaient dans ces vallées a entraîné la mise en place de dépôts glaciomarins importants à leur embouchure. La topographie particulière et la forte sismicité de la région de Charlevoix en font par ailleurs un environnement favorable à d'importants glissements de terrain, ce qui complexifie la reconnaissance des dépôts en place ainsi que leur délimitation (Cousineau et al., 2014).

Dans la région de la Haute-Côte-Nord, la succession de dépôts de surface est moins complexe. On observe une démarcation nette entre les hautes terres généralement dominées par des dépôts de till et des dépôts fluviatiles sablonneux plus récents mis en place par les cours d'eau. Les basses terres sont dominées par des dépôts deltaïques argileux et sablonneux sur lesquels reposent souvent des dépôts organiques. L'épaisseur des dépôts est souvent importante et peut atteindre jusqu'à 50 m dans les régions de Tadoussac et de Colombier (Cousineau et al., 2014).

L'Isle-aux-Coudres est un cas particulier. En effet, l'Isle-aux-Coudres a été libre de glace bien avant la région de Charlevoix. Les dépôts de surface résultent donc de l'action des vagues marines sur le roc et les unités de roche sédimentaire anciennes. Cela a généré environ 1 m de gravier formé principalement de débris de roches schisteuses des Appalaches mélangés à des sables grossiers avec des textures et des structures typiques des sédiments marins littoraux (Cousineau et al., 2014).

2.3. Description des contextes hydrogéologiques

Les régions de Charlevoix et de la Haute-Côte-Nord présentent un socle rocheux omniprésent et une grande diversité de dépôts de surface. Cette diversité est à l'origine de différents contextes hydrogéologiques. On distingue en effet des milieux aquifères rocheux et des milieux aquifères granulaires, ainsi que différentes conditions de confinement selon la nature et l'épaisseur des dépôts de surface.

D'après les données récoltées par le système d'informations hydrogéologiques (SIH), celles du ministère des transports du Québec (MTQ) et les données récupérées de rapports de consultants, les milieux aquifères rocheux sont les plus exploités pour l'approvisionnement en eau potable dans la région de Charlevoix. En Haute-Côte-Nord les

milieux aquifères granulaires sont tout autant exploités que les milieux aquifères rocheux (Figure 7). Les conditions de confinement rapportées sont très variables. On distingue néanmoins une dominance des milieux aquifères surfaciques dans la région de Charlevoix (Figure 8).

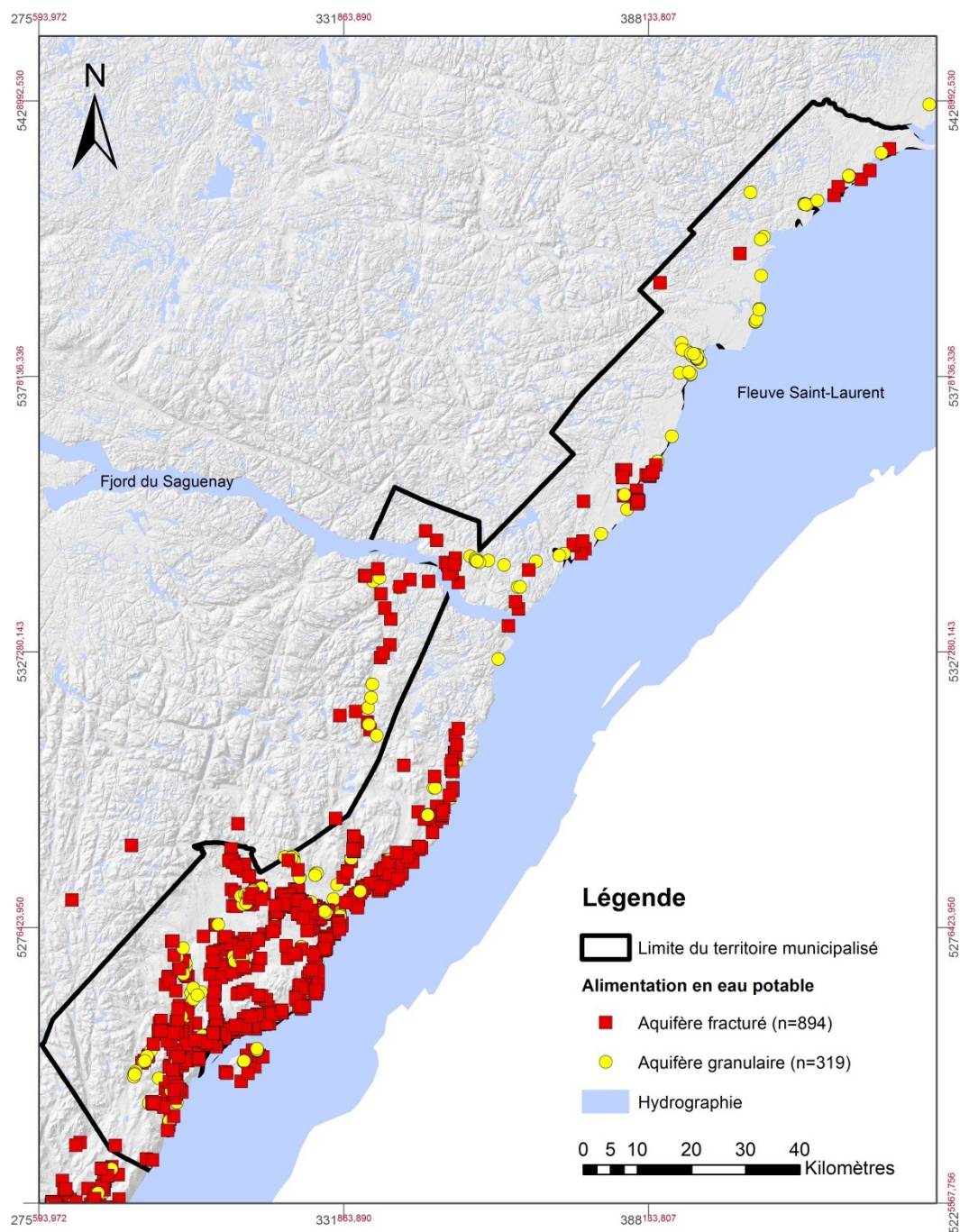


Figure 7 : Milieux aquifères exploités pour l'alimentation en eau potable dans les régions CHCN (d'après la base de données du PACES-CHCN).

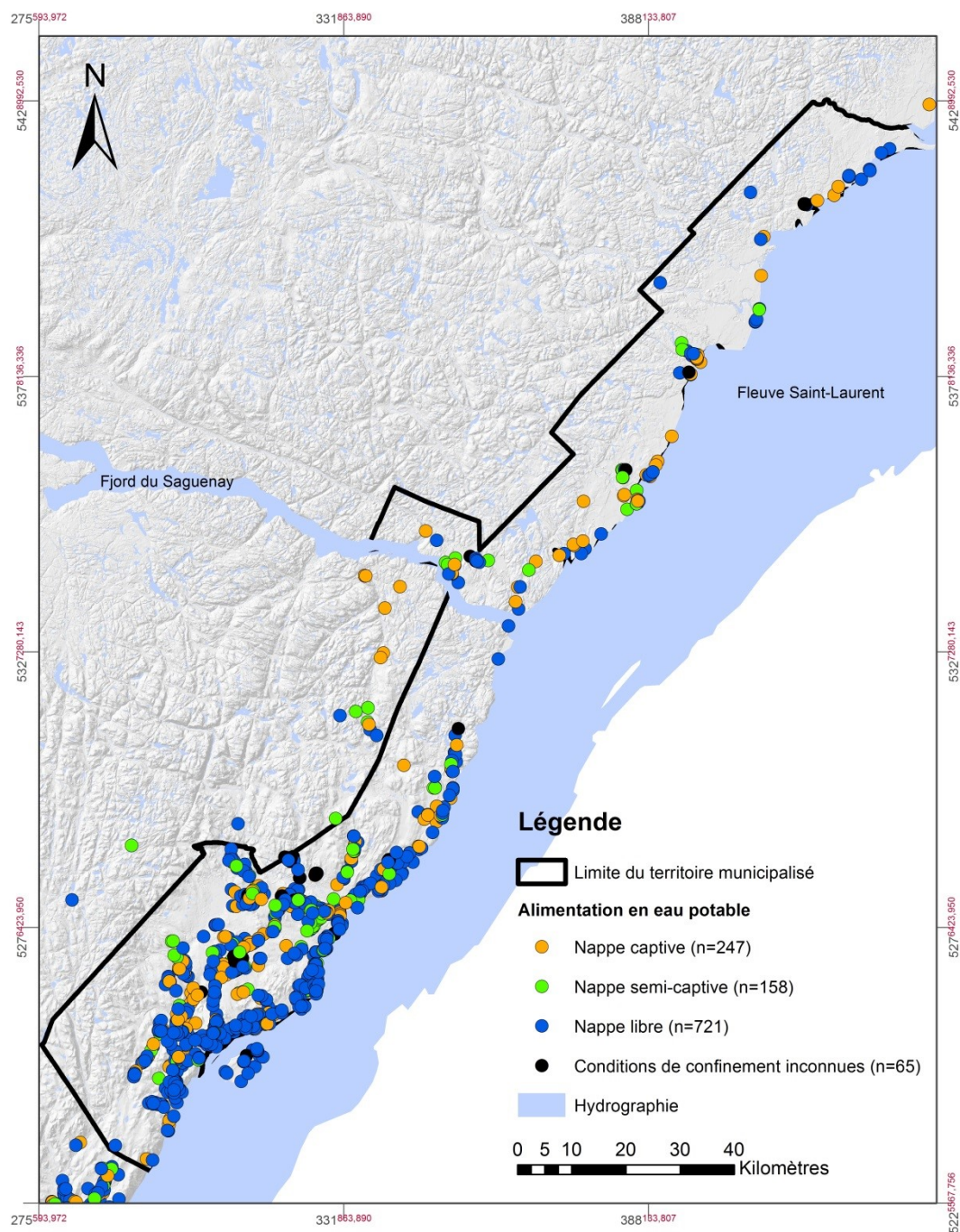


Figure 8 : Conditions de confinement des milieux aquifères exploités pour l'alimentation en eau potable dans les régions CHCN (d'après la base de données du PACES-CHCN).

CHAPITRE III

MÉTHODES

Ce chapitre présente la méthodologie de collecte des données hydrogéochimiques ainsi que la méthodologie de traitement des données adoptée afin de caractériser la composition hydrogéochimique et isotopique des eaux souterraines en relation avec les contextes hydrogéologiques, dans les régions de Charlevoix et de la Haute-Côte-Nord.

3.1. Méthodologie de collecte des données hydrogéochimiques

Les données hydrogéochimiques ont été collectées dans le cadre d'une campagne d'échantillonnage de l'eau souterraine. Certains paramètres physico-chimiques ont été mesurés *in situ* et les échantillons ont été analysés en laboratoire pour divers paramètres chimiques. Cette section présente l'élaboration de la campagne d'échantillonnage et les données hydrogéochimiques récoltées.

3.1.1. Élaboration de la campagne d'échantillonnage

La campagne d'échantillonnage a été planifiée pour le projet mené dans les régions de Charlevoix et de la Haute-Côte-Nord dans le cadre du Programme d'acquisition de connaissances sur les eaux souterraines (PACES-CHCN), avec l'aide des professionnels de recherche Denis Germaneau, Marie-Line Tremblay, Mélanie Lambert et de l'étudiant au doctorat Julien Walter. Les propriétaires résidants dans les zones non desservies par un réseau d'aqueduc municipal dans ces régions ont été répertoriés dans des annuaires et contactés. Les stations d'échantillonnage ont été sélectionnées en fonction des réponses obtenues à un questionnaire préalablement élaboré afin d'obtenir des informations sur la qualité de l'eau, le contexte géologique, et les aspects techniques de l'installation (type de puits, accessibilité, type de pompe, présence d'un système de filtration, etc.). La sélection des stations d'échantillonnage a également été réalisée de façon à obtenir une répartition la plus homogène possible sur le territoire étudié.

Une première campagne d'échantillonnage a été réalisée au cours des mois de juin, juillet et août 2013. Une seconde campagne d'échantillonnage a été réalisée au cours du mois de juin 2014. La majorité des échantillons ont été prélevés de puits résidentiels, avec l'accord des propriétaires. Deux échantillons ont été prélevés dans des piézomètres installés dans des dépôts meubles dans le cadre du projet PACES-CHCN. Au total, 114 stations ont été visitées et 147 échantillons ont été récoltés ; 97 échantillons au cours de

l'été 2013 et 50 échantillons au cours de l'été 2014 ; dont 1 échantillon blanc, et 13 échantillons duplicatas pour un contrôle de qualité des analyses en laboratoire. Parmi les 114 stations échantillonnées, 19 l'ont été à deux reprises, une première fois au cours de l'été 2013 et une seconde fois au cours de l'été 2014. Chaque station d'échantillonnage a été répertoriée en fonction du type d'aquifère exploité (Figure 9).

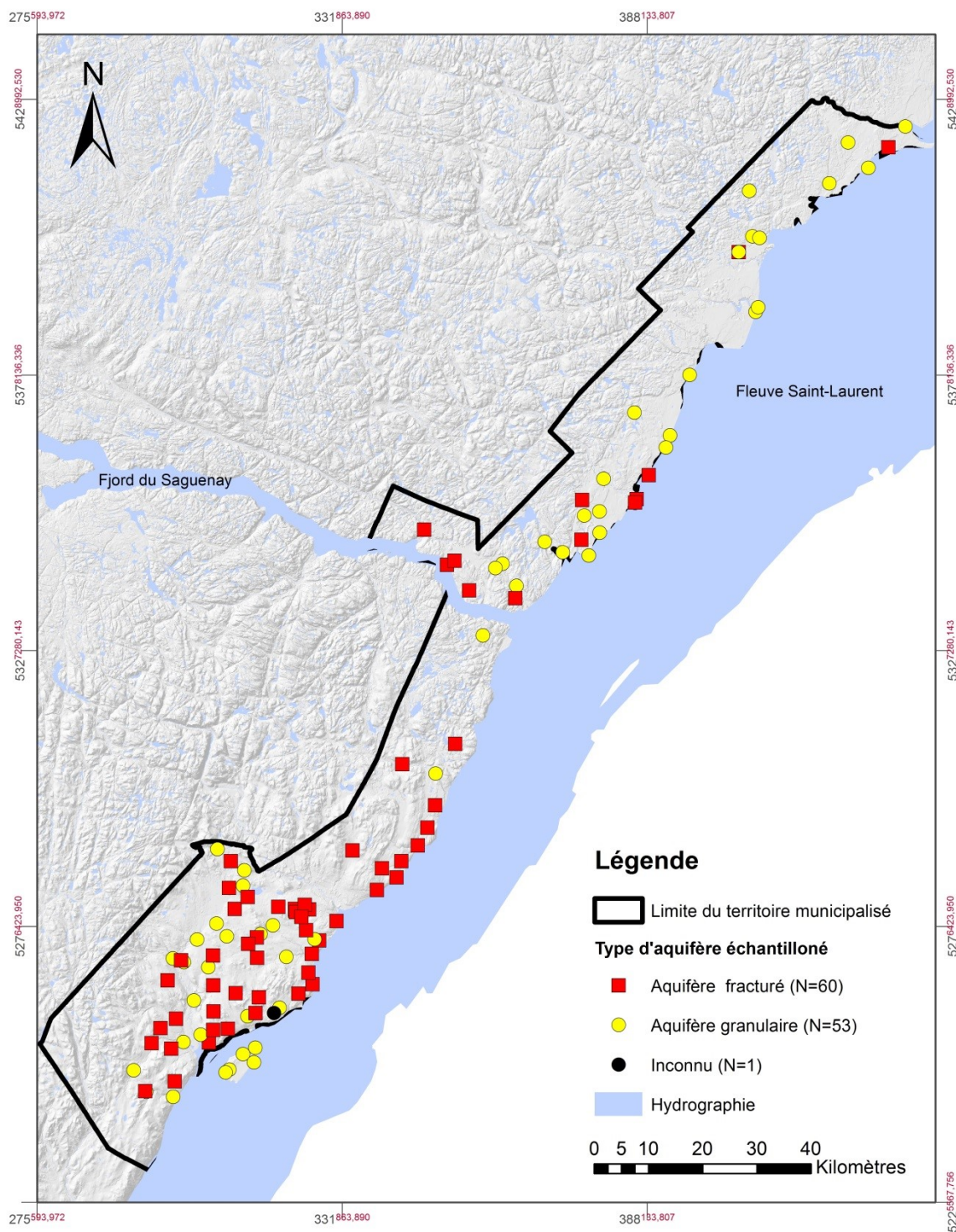


Figure 9 : Localisation des sites d'échantillonnage selon le type d'aquifère exploité

3.1.2. Protocole d'échantillonnage

Les échantillons ont été prélevés selon le protocole officiel de prélèvement des eaux souterraines mis en place pour le Programme d'acquisition de connaissances sur les eaux souterraines au Québec (Annexe 1). La liste du matériel nécessaire pour échantillonnage est présentée à l'Annexe 2. Chaque puits a d'abord été vidangé de son contenu en eau souterraine jusqu'à l'atteinte de la stabilité des paramètres physico-chimiques mesurés *in situ* simultanément (section 3.1.3). L'eau échantillonnée devait impérativement correspondre à une eau brute, c'est à dire non traitée, car les traitements et la présence de filtres peuvent modifier les paramètres physico-chimiques et la composition chimique de l'eau. L'échantillonnage a généralement été réalisé à partir d'un tuyau d'arrosage ou, plus rarement, à partir d'un robinet.

Les paramètres analysés en laboratoire dans le cadre du projet PACES-CHCN et de ce projet de maîtrise sont présentés dans le tableau 1. Les échantillons destinés à l'analyse des métaux dissous, de l'azote ammoniacal et du phosphore inorganique total ont été prélevés dans des bouteilles de polyéthylène de 125 mL. Pour les métaux dissous, les échantillons ont été filtrés avant leur mise en bouteille à l'aide de filtres jetables de nitrocellulose de 0,45 µm vissés à l'extrémité de seringues de 60 mL en polyéthylène. Les échantillons destinés à l'analyse des sulfures n'ont été récoltés qu'en cas de forte odeur du fait de la limite de détection relativement élevée de ce paramètre (section 3.1.4). Les

agents de conservation sont préalablement inclus à l'intérieur des contenants pour l'analyse de métaux, de l'azote ammoniacal, du phosphore inorganique total et des sulfures totaux (Tableau 1). Les échantillons destinés à l'analyse des anions ont été prélevés dans des bouteilles de polyéthylène de 250 mL. Les échantillons destinés à l'analyse des isotopes stables ont été prélevés dans des bouteilles HDPE de 60 mL. Afin de vérifier la qualité des résultats d'analyse en laboratoire, 13 échantillons ont été prélevés en duplicatas, soit 8.84% des échantillons. Les échantillons ont été placés dans une glacière pour les maintenir à une température inférieure à 5°C, à l'aide de sacs de glace, et de les préserver totalement de la lumière avant d'être déposés au laboratoire où ils ont été conservés au réfrigérateur entre 3 et 5°C.

Le modèle des fiches de terrain à remplir lors de l'échantillonnage a également été élaboré dans le cadre des projets PACES-SLSJ (Saguenay/Lac-Saint-Jean) et PACES-CHCN (Annexe 3). Les conditions météorologiques au moment de l'échantillonnage, les coordonnées GPS de la station, le numéro d'échantillon, la date de prélèvement ainsi que le nom des préleveurs, ont été inscrits à chaque nouvelle station. Des informations sur le puits échantillonné telles que le nom du puisatier, la date de réalisation du puits, la profondeur approximative du forage et la profondeur de la pompe, ont été notées lorsque celles-ci étaient disponibles. L'emplacement du puits a été schématisé et photographié pour archivage. Des informations sur l'utilisation et la disponibilité de l'eau souterraine ont également été consignées à titre informatif.

Tableau 1: Paramètres chimiques analysés dans le cadre du projet PACES-CHCN

Paramètres		Contenant	Agent de conservation	Filtration
Métaux dissous	Aluminium (Al)	Polyéthylène 125 mL	HNO ₃	0.45 µm
	Lithium (Li)			
	Antimoine (Sb)			
	Magnésium (Mg)			
	Argent (Ag)			
	Manganèse (Mn)			
	Arsenic (As)			
	Molybdène (Mo)			
	Baryum (Ba)			
	Nickel (Ni)			
	Béryllium (Be)			
	Plomb (Pb)			
	Bismuth (Bi)			
	Potassium (K)			
	Bore (B)			
	Sélénium (Se)			
	Cadmium (Cb)			
	Silicium (Si)			
Anions	Calcium (Ca)	Polyéthylène 250 mL	Aucun	Aucune
	Sodium (Na)			
	Chrome (Cr)			
	Strontium (Sr)			
	Cobalt (Co)			
	Titane (Ti)			
Nutriments	Cuivre (Cu)	Polyéthylène 125 mL	H ₂ SO ₄	Aucune
	Uranium (U)			
Sulfures	Etain (Sn)	Polyéthylène 125 mL	Acétate de zinc +NaOH	Aucune
	Vanadium (V)			
	Zinc (Zn)			
Isotopes stables	Alcalinité totale	HDPE 60 mL	Aucun	Aucune
	Bromures (Br)			
	Chlorures (Cl)			
	Fluorures (F)			
	Nitrites + Nitrates (NO ₂ +NO ₃)			
	Sulfates (SO ₄)			
Nutriments	Azote ammoniacal (NH ₄)	Polyéthylène 125 mL	H ₂ SO ₄	Aucune
	Phosphore inorganique total (P)			
Sulfures	Sulfures totaux (S)	Polyéthylène 125 mL	Acétate de zinc +NaOH	Aucune
Isotopes stables	Deutérium (² H)	HDPE 60 mL	Aucun	Aucune
	Oxygène 18 (¹⁸ O)			

3.1.3. Mesure de paramètres *in situ*

Certains paramètres physico-chimiques (Tableau 2) sont rarement maintenus constants pendant la conservation des échantillons et doivent être mesurés sur le terrain. Selon le protocole d'échantillonnage suivi, ces paramètres ont été mesurés *in situ* durant la purge du puits. Les mesures ont été prises dès le commencement de la purge à intervalles réguliers d'environ 5 minutes dans une cellule d'écoulement à débit faible et constant soit un seau de 16 litres dans lequel l'eau du puits coule en continu (Figure 10). Ces mesures ont été effectuées avec une sonde multi-paramètre Hanna HI-9828 calibrée toutes les 24 heures selon le mode d'emploi. Les spécifications de chaque capteur sont présentées dans le tableau 2. Lorsque la stabilité des paramètres est atteinte, le puits est considéré comme purgé et l'eau peut être échantillonnée.

Tableau 2: Paramètres physico-chimiques mesurés *in situ* et spécifications des capteurs

Paramètres	Gamme	Résolution	Exactitude
Température (T)	-5,00 à 55,00°C	0,01°C	±0,15°C
Potentiel hydrogène (pH)	0,00 à 14,00 pH	0,01 pH	± 0,02 pH
Potentiel REDOX (Eh)	±2000,0 mV	0,1 mV	± 1,0 mV
Oxygène dissous (O ₂)	0,0 à 50,00 mg/L	0,01 mg/L	± 0,10 mg/L
Conductivité électrique (Cond)	0,000 à 200,000 mS/cm	1,0 µS/cm	± 1,0 µS/cm
Total des solides dissous (TSD)	0,0 à 400000 mg/L	1,0 mg/L	± 1,0 mg/L



Figure 10 : Station d'échantillonnage CHCN-127. Pompage à 5,6 L/min et mesure *in situ* des paramètres physico-chimiques.

Le tableau 3, tiré d'une fiche de terrain, présente un exemple de suivi des paramètres. Pour cet exemple (échantillon CHCN-127), la purge a duré 35 minutes à 5,6 L/min. Le niveau d'eau, le débit et le volume total pompé sont également des paramètres qui ont été suivis durant la purge du puits. Le débit d'extraction de l'eau du puits a été estimé en mesurant le temps nécessaire pour remplir le seau de 16 litres. Le niveau d'eau dans le puits a été mesuré et suivi à l'aide d'une sonde électrique du niveau piézométrique émettant un signal sonore au contact de l'eau. La couleur, l'odeur, le goût et la turbidité ont été évalués qualitativement.

Tableau 3 : Suivi des paramètres physico-chimiques mesurés in situ. Station d'échantillonnage CHCN127.

Suivi des paramètres :										
Couleur : <u>NON</u>		Odeur : <u>NON</u>		Goût : <u>NON</u>		Turbidité : <u>NON</u>				
Temps (minute)	Niveau d'eau* (m)	Débit (L/min)	Total pompé (L)	T° (°C)	Eh (mV)	pH	O ₂ (mg/L)	Cond (µS/cm)	TDS	HCO ₃ (mg/L)
0		5,6	16	14,95	32,8	6,0	4,59	79	41	8
1				8,40	28,6	7,20	5,13	95	67	
2				8,98	29,1	7,44	4,91	96	68	
5				8,37	36,7	7,45	6,29	98	49	
6				7,86	44,2	8,00	4,01	94	50	
15				7,74	51,4	8,09	3,89	99	50	
20				7,81	56,5	8,12	3,83	99	50	
25				7,91	60,8	8,13	3,72	100	50	
30				8,04	66,2	8,13	3,55	100	50	
35				8,27	67,1	8,12	3,58	100	50	

3.1.4. Analyses chimiques et limites de détection

Les échantillons ont été analysés par le laboratoire agréé Maxxam Analytique pour les métaux dissous, les anions et d'autres paramètres (Tableau 4). Les méthodes d'analyse et les limites de détection sont rapportées au tableau 4. La concentration en mg/L pour l'anion HCO_3^- a été calculée à partir de la mesure de l'alcalinité totale (CaCO_3 en mg/L à pH=4,5) fournie par le laboratoire. La base de données hydrogéochimique est présentée à l'Annexe 4.

Les isotopes stables de l'hydrogène (^2H) et de l'oxygène (^{18}O) ont été mesurés au laboratoire de géochimie isotopique d'Ottawa G.G. Hatch par spectrométrie de masse (IRMS : *Isotope ratio mass spectrometry*). Les compositions isotopiques sont exprimées en ‰ VSMOW ($\pm 0,1\text{‰}$) pour $\delta^{18}\text{O}$ et en ‰ VSMOW ($\pm 0,5\text{‰}$) pour $\delta^2\text{H}$. Les résultats des analyses en isotopes stables sont présentés à l'Annexe 4.

Tableau 4: Méthodes de laboratoire et limites de détection des paramètres chimiques analysés par le laboratoire Maxxam Analytique

Paramètres	Méthode de laboratoire	Référence primaire	Limite de détection (mg/L)
Aluminium (Al)	STL SOP-00006	ICP - MS (MA.200 - Mét 1.2)	0,0100
Antimoine (Sb)			0,0010
Argent (Ag)			0,00010
Arsenic (As)			0,0010
Barium (Ba)			0,0020
Béryllium (Be)			0,00050
Bismuth (Bi)			0,00025
Bore (B)			0,020
Cadmium (Cd)			0,00020
Calcium (Ca)			0,30
Chrome (Cr)			0,00050
Cobalt (Co)			0,00050
Cuivre (Cu)			0,00050
Etain (Sn)			0,0010
Fer (Fe)			0,10
Lithium (Li)			0,010
Magnésium (Mg)			0,10
Manganèse (Mn)			0,00040
Molybdène (Mo)			0,00050
Nickel (Ni)			0,010
Plom (Pb)			0,00010
Potassium (K)			0,10
Sélénium (Se)			0,0010
Silicium (Si)			0,10
Sodium (Na)			0,10
Strontium (Sr)			0,00020
Titane (Ti)			0,010
Uranium (U)			0,0010
Vanadium (V)			0,0020
Zinc (Zn)			0,0050
Alcalinité totale	STL SOP-00038	pH final 4.5 (Titration SM 2320B)	1,00
Bromures (Br)	STL SOP-00014	(MA. 300 - Ions 1.3)	0,10
Chlorures (Cl)			0,050
Nitrites + Nitrates (NO ₂ +NO ₃)			0,020
Sulfates (SO ₄)			0,50
Fluorures (F)	STL SOP-00038	(SM 4500-F- C)	0,10
Azote ammoniacal (NH ₄)	STL SOP-00040	(MA. 300 - N 1.1)	0,020
Phosphore inorganique total (P)	STL SOP-00005	(MA. 300 - P. Ino 2.0)	0,030
Sulfures totaux (S)	STL SOP-00001	(MA. 300-S 1.1)	0,020

3.2. Méthodologie de traitement des données hydrogéochimiques

Différentes bases de données hydrogéochimiques ont été élaborées à partir des données récoltées. Cette section présente l'élaboration de ces bases de données hydrogéochimiques ainsi que les différentes méthodes d'analyse appliquées aux bases de données résultantes afin de caractériser la chimie de l'eau souterraine.

3.2.1. Contrôle de la qualité des données

Un premier contrôle de la qualité des données hydrogéochimiques a été réalisé en comparant les résultats d'analyses chimiques des échantillons dupliqués avec les résultats d'analyses chimiques des échantillons duplicatas. L'électroneutralité étant une propriété fondamentale des solutions aqueuses, un second contrôle de la qualité des données a été effectué en calculant la balance ionique des échantillons exprimée en pourcent :

$$\text{B. I. (\%)} = \frac{\Sigma(\text{cations}) - \Sigma(\text{anions})}{\Sigma(\text{cations}) + \Sigma(\text{anions})} \times 100 \quad (3)$$

La valeur du pourcentage obtenu peut être positive ou négative. Subramani et al. (2010) considèrent acceptable un écart de $\pm 10\%$ d'erreur sur la balance ionique. À l'inverse, si l'erreur évaluée est supérieure à $\pm 10\%$, l'analyse est rejetée. Au total, 7 échantillons dépassent cette limite. Le calcul de la balance ionique est fait à l'aide du logiciel Aquachem 5.0. (Waterloo Hydrogeologic, 2005).

3.2.2. Préparation des bases de données analytiques

Les 7 échantillons présentant une erreur de balance ionique trop importante, l'échantillon blanc mais aussi les 13 échantillons duplicatas et les 19 échantillons de reprises sont exclus de la base de données d'analyse. Les échantillons duplicatas et reprises sont exclus afin de ne considérer qu'une seule analyse chimique par station d'échantillonnage. Cela permet d'éviter un biais des analyses statistiques descriptives et statistiques multivariées. Deux autres échantillons sont exclus des bases de données analytiques car leurs paramètres physico-chimiques n'ont pas pu être mesurés *in situ* pendant l'échantillonnage (Tableau 2). Au total, 105 des 147 échantillons sont sélectionnés. Pour ces échantillons, lorsque la concentration mesurée en laboratoire est inférieure à la limite de détection rapportée pour la méthode analytique, les résultats sont remplacés par 0,55 fois la valeur de la limite de détection (Güler et al., 2002).

Différentes base de données ont été élaborées afin d'optimiser les résultats de chaque méthode d'analyse. La base de données utilisée pour les méthodes d'analyses graphiques et les analyses statistiques descriptives est une matrice de 105 échantillons par 45 paramètres physico-chimiques (Annexe 4). Les 45 paramètres physico-chimiques comprennent les métaux dissous, anions et autres paramètres analysés par le laboratoire Maxxam Analytique (Tableau 4), la concentration en HCO_3^- déduite de la valeur de l'alcalinité totale et les paramètres mesurés *in situ* pendant l'échantillonnage (Tableau 2). Plusieurs paramètres physico-chimiques ont été exclus des analyses statistiques multivariées (Sanford et al., 1993). La base de données utilisée pour les méthodes d'analyse statistique multivariée est une matrice de 105 échantillons par 9 paramètres chimiques (Annexe 4). Les 9 paramètres sélectionnés incluent les ions majeurs Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , HCO_3^- , Cl^- , et SO_4^{2-} , ainsi que les ions mineurs Sr^{2+} et Si^{4+} . Les paramètres exclus de la base de données sont répertoriés dans le tableau 5. Les compositions isotopiques en deutérium ($\delta^2\text{H}$) et en oxygène 18 ($\delta^{18}\text{O}$) n'ont pas été incluses dans les analyses graphiques, statistiques descriptives et statistiques multivariées, mais elles font l'objet d'une étude particulière (Chapitre IV).

Tableau 5: Paramètres exclus des analyses statistiques multivariées

Paramètres exclus	Raison de l'exclusion
EC, TSD, pH, Eh	Paramètres additifs
Température	Paramètre physique
OD, d ² H, d ¹⁸ O	Paramètres avec peu de variation régionale
Alcalinité totale	Paramètre lié à la concentration en HCO ₃ ⁻
Al, Sb, Ag, As, Ba, Be, Bi, B, Cd, Cr, Co, Cu, Sn, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, U, Ti, V, Zn, N-NH ₃ , Br, F, N, P	Paramètres avec plus de 15% des échantillons sous la limite de détection

3.2.3. Méthodes d'analyse graphique

Un important aspect de l'étude des eaux souterraines est la compilation et la présentation des données chimiques de la façon la plus avantageuse possible afin de faciliter notre compréhension (D'Amore et al., 1983). Une rapide étude de la littérature permet de constater qu'il existe diverses méthodes de représentation graphique. Pour caractériser au mieux la géochimie de l'eau échantillonnée, différentes méthodes peuvent ainsi être combinées. Pour ce projet de recherche, le diagramme de Durov (1948), le diagramme de Stiff (1951), le diagramme de Gibbs (1970) ainsi que différents graphiques binaires sont réalisés.

Le diagramme de Durov (1948) associe deux diagrammes ternaires ; un diagramme pour les cations majeurs, Ca^{2+} , Mg^{2+} et $\text{Na}^+ + \text{K}^+$, et un diagramme pour les anions majeurs HCO_3^- , SO_4^{2-} et Cl^- ; à un carré central qui peut être divisé en quatre parties correspondant à quatre faciès chimiques : Ca- HCO_3 , Na- HCO_3 , Ca-Cl et Na-Cl. Les échantillons peuvent être distingués selon plusieurs critères tels que la valeur du TSD ou le contexte hydrogéologique (Figure 11), ce qui permet de développer l'interprétation des données géochimiques. Le diagramme de Stiff (1951) correspond à un polygone créé à partir de trois axes horizontaux et parallèles entre eux, et d'un axe vertical orthogonal (axe « 0 »). La concentration (meq/L) en cations Ca^{2+} , Mg^{2+} et Na^+ , est présentée à gauche de l'axe « 0 », et la concentration en anions HCO_3^- , SO_4^{2-} et Cl^- , à droite de l'axe « 0 ». Le diagramme de Stiff permet une rapide évaluation de la composition chimique en éléments majeurs d'un échantillon ou d'un groupe d'échantillons (Figure 12). La forme du polygone obtenu n'est pas influencée par les processus de concentration ou de dilution. Cela permet d'identifier une évolution géochimique de l'eau souterraine. Le diagramme de Stiff est particulièrement utile pour comparer une grande quantité de résultats en combinaison avec les méthodes d'analyse statistiques multivariées (section 3.2.4). Le diagramme de Gibbs (1970) est un diagramme dont l'axe des abscisses correspond au ratio $\text{Cl}/(\text{Cl} + \text{HCO}_3)$ (meq/L) et l'axe des ordonnées correspond à la valeur du TSD (mg/L). Trois champs sont définis ; soit (i) Précipitations, (ii) Dominance de la roche et (iii) Eau de mer ; et ils sont liés par des mécanismes hydrogéochimiques (i) Minéralisation, (ii) Mélange des eaux et (iii) Recharge (Figure 13). Cela permet d'identifier les possibles mécanismes influençant

l'hydrogéochimie de l'eau souterraine. Différents graphiques binaires, tels que HCO_3^- versus Ca^{2+} , Mg^{2+} versus Ca^{2+} , Na^+ versus Ca^{2+} et Na^+ versus Cl^- , permettent également de caractériser certains mécanismes hydrogéochimiques. Finalement la représentation de la composition isotopique en isotopes stables de l'hydrogène (^2H) et de l'oxygène (^{18}O) des échantillons sur un diagramme binaire (Figure 14) permet d'étudier la distribution des échantillons par rapport à la droite de référence "Global Meteoric Water Line" définie par Craig (1961), et à la composition isotopique de l'eau de mer ($\delta^2\text{H}=-5\text{‰}$ and $\delta^{18}\text{O}=0\text{‰}$).

Les diagrammes présentés dans cette section (Figures 11, 12, 13, et 14) sont appliqués aux 105 échantillons sélectionnés (section 3.2.2) et sont étudiés dans le Chapitre IV de ce mémoire. Le diagramme de Durov et le diagramme de Stiff sont réalisés à l'aide du logiciel *Aquachem* 5.0 (Waterloo Hydrogeologic, 2005). Le diagramme de Gibbs (1970) ainsi que les différents graphiques binaires sont réalisés à partir du logiciel Microsoft Excel 2010.

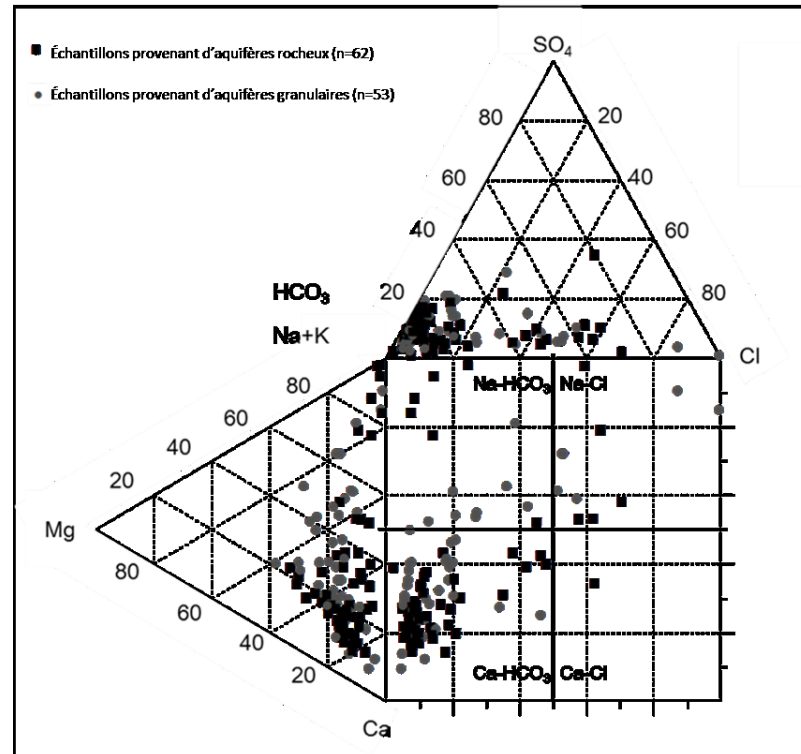


Figure 11 : Diagramme de Durov (1948) appliqué aux 105 échantillons sélectionnés. La symbologie est associée au contexte géologique (aquifère rocheux versus aquifère granulaire) et le carré central est divisé en quatre parties afin d'identifier les principaux faciès hydrogéochimiques.

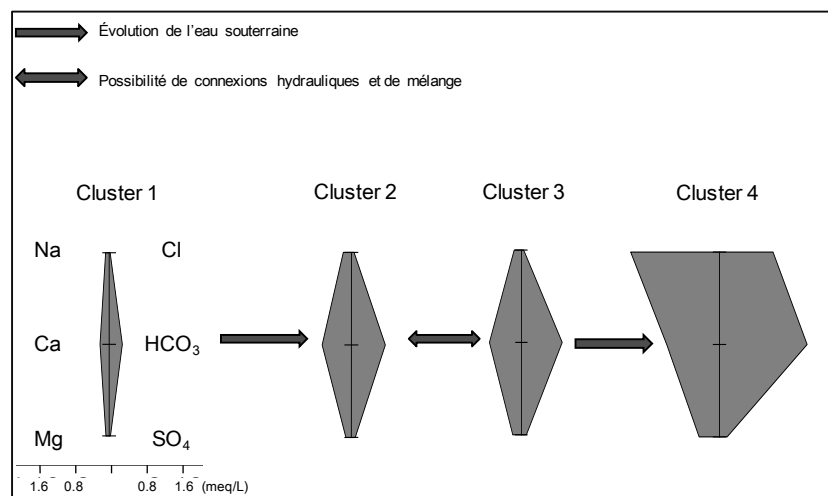


Figure 12 : Diagramme de Stiff (1951) appliqué aux 105 échantillons sélectionnés et divisés en 4 grappes d'après les résultats obtenus par les méthodes d'analyse statistique multivariée (Chapitre IV). Le diagramme de Stiff illustre une évolution de la géochimie de l'eau souterraine de la grappe (« Cluster ») 1 à la grappe 4.

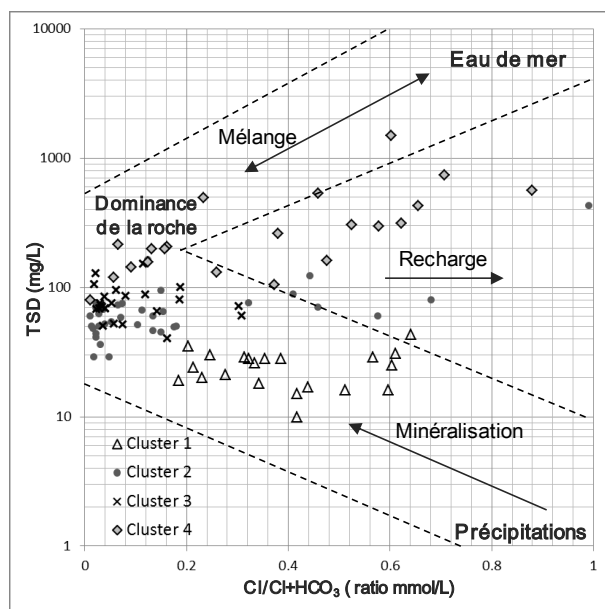


Figure 13 : Diagramme de Gibbs (1970) appliqué aux 105 échantillons distingués selon les 4 grappes déterminées par les méthodes d'analyse statistique multivariée (Chapitre IV). Le diagramme de Gibbs indique que les principaux processus influençant la géochimie de l'eau souterraine varient d'une grappe d'échantillons à l'autre.

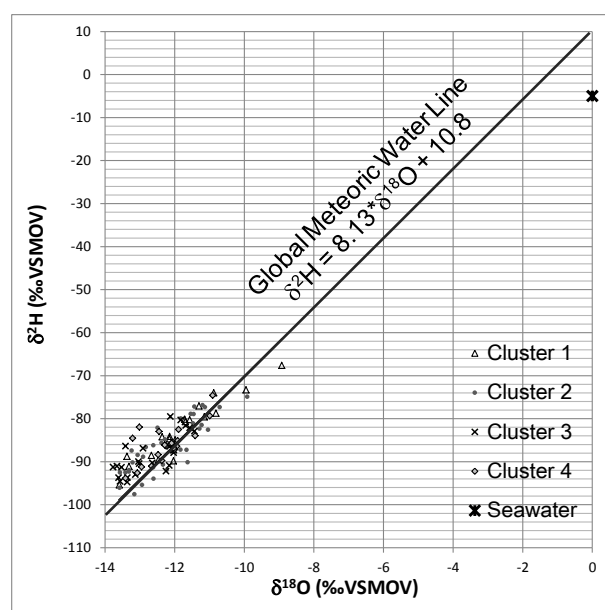


Figure 14 : Diagramme binaire $\delta^{18}O$ VSMOW versus δ^2H VSMOW pour les 105 échantillons, distingués selon les 4 grappes déterminées par méthodes d'analyse statistique multivariée (Chapitre IV). Comparaison des grappes par rapport à la droite de référence « Global Meteoric Water Line » et à la composition isotopique de l'eau mer.

3.2.4. Méthodes d'analyse statistique descriptive et méthodes d'analyse statistique multivariée

Les méthodes d'analyse graphique conventionnelles permettent de mettre en évidence différents aspects de la géochimie de l'eau souterraine mais ne permettent pas de définir différents groupes d'eau souterraine de façon objective. La combinaison de techniques d'analyse graphique et statistique donne des moyens solides et objectifs de faire une classification d'un grand nombre d'échantillons, tout en conservant la facilité des représentations graphiques classiques (Güler et al., 2002). Ces méthodes d'analyse graphique sont donc combinées à des méthodes d'analyse statistique multivariée.

Les analyses statistiques descriptives constituent un prérequis aux analyses statistiques multivariées et permettent par ailleurs d'obtenir une vision globale des données hydrogéochimiques. Le calcul de statistiques simples telles que la valeur minimale (min), la valeur maximale (max), les moyennes arithmétique et géométrique, la médiane, l'écart-type et l'asymétrie permettent d'étudier la répartition des valeurs pour chacun des paramètres considérés. Les analyses statistiques descriptives sont réalisées à l'aide du logiciel *Statistica* 12.0 (Statsoft Inc., 2013).

Les méthodes d'analyse statistique multivariée sont un moyen efficace de mettre en évidence les relations existant parmi plusieurs observations (Lambraskis et al., 2004).

Pour ce projet, les méthodes « Analyse hiérarchique en grappe » et « Analyse factorielle mode R » ont été utilisées. La méthode « Analyse hiérarchique en grappe» (AHG ; *Hierarchical Cluster Analysis*) est l'une des méthodes de classification des données les plus utilisées en sciences de la Terre (Cloutier et al., 2008). L'approche agglomérative de cette méthode permet de regrouper les échantillons présentant une plus grande similarité entre eux (Templ et al., 2008). Les différentes grappes obtenues sont reliées entre elles jusqu'à ce que tous les échantillons soient classés. Cela permet d'organiser une grande quantité de données en quelques grappes sur la base de caractéristiques précises (Lambraskis et al., 2004). Il existe plusieurs méthodes pour relier les différentes grappes ; « distance maximale » (*complete linkage*), « distance minimale » (*single linkage*) et « distance moyenne » (*average linkage*) sont les plus utilisées (Templ et al., 2008). D'autres méthodes sont également applicables : la méthode "Flexible-Beta", "McQuitty", "Median" ou encore la méthode de Ward (1963) qui permet de fusionner les grappes d'après un minimum d'informations (Templ et al., 2008). Les résultats obtenus sont finalement présentés sous la forme d'un dendrogramme. L'examen visuel du dendrogramme permet de déterminer un nombre de grappes précis dont les caractéristiques pourront être déterminées à partir de statistiques descriptives et de méthodes d'analyse graphique. Il est cependant important de noter que le nombre de grappes identifiées varie selon la position de la « ligne phenon » (PL ; *phenon line*) placée de façon arbitraire, ce qui induit une subjectivité dans la méthode AHG (Güler et al., 2002 ; Cloutier et al., 2008).

En hydrogéochimie, l'utilisation de la méthode AHG permet de classer un grand nombre d'échantillons en fonction de leur géochimie et de déterminer différentes grappes d'échantillons. De façon générale, la méthode de Ward (1963) est utilisée en association avec la mesure de distance Euclidienne. D'après Güler et al. (2002), cette combinaison permet de produire les grappes d'échantillons les plus distinctes les unes des autres. La méthode AHG peut aussi être appliquée aux différents paramètres chimiques et permettre d'identifier les relations existant entre ces paramètres. Pour ce projet, la méthode AHG est appliquée à une base de données comportant 105 échantillons (observations) et 9 paramètres chimiques (variables), présentée à l'Annexe 4. La méthode utilisée est la méthode de Ward et la mesure de distance Euclidienne est choisie. L'analyse AHG est réalisée à l'aide du volet « Cluster Analysis » du logiciel *Statistica* 12.0 (Statsoft Inc., 2013).

La méthode « Analyse factorielle mode-R » (AFR ; *R-mode factor analysis*) est principalement utilisée pour la réduction de données (Farnham et al., 2003). Cela permet de mettre en évidence les similarités et les différences existant entre les données, et de déterminer les tendances au sein d'une grande quantité de données. Un avantage de la méthode est qu'une fois les tendances identifiées, il est possible de compresser les données en réduisant le nombre de dimensions sans perdre d'informations. Les facteurs obtenus par AFR sont les vecteurs propres d'une matrice de corrélation calculée à partir de la matrice de données originale (Farnham et al., 2003). Les facteurs sont calculés de

façon à prendre en compte les corrélations présentes dans les données originales mais ils ne sont pas corrélés les uns aux autres. Cela permet d'obtenir un aperçu de la structure de la matrice originale qui n'est pas identifiable à première vue (Chen et al., 2007). Le premier facteur extrait explique une grande partie de la variance des données d'origine et chaque facteur subséquent en explique progressivement moins (Farnham et al., 2003). Pour cette étude, le nombre de facteurs considérés est déterminé d'après le critère de Kaiser, qui sélectionne uniquement les facteurs dont les valeurs propres sont supérieures à 1 (Cloutier et al., 2008). Il est possible d'utiliser une matrice de covariance, mais l'utilisation d'une matrice de corrélation permet de normaliser chaque variable de façon à ce que celles-ci contribuent également à l'analyse (Farnham et al., 2003). Les facteurs sont caractérisés par des charges et par des scores. Les charges se rapportent aux paramètres considérés et les scores se rapportent aux échantillons étudiés. L'évaluation des charges permet de déterminer les paramètres responsables des corrélations identifiées. Les paramètres présentant d'importantes charges, positives ou négatives, pour un facteur donné y contribuent largement. Les résultats peuvent être présentés sous la forme d'un tableau ou d'un graphique binaire dont chaque axe correspond à un facteur identifié. L'étude des charges permet d'avoir un meilleur aperçu des processus responsables de la variation de la composition hydrogéochimique des eaux souterraines (Farnham et al., 2003). L'évaluation des scores permet de déterminer l'influence qu'ont les facteurs identifiés sur les échantillons étudiés. Les échantillons présentant un score important pour un facteur donné sont plus influencés par ce facteur que les autres échantillons. Les scores

de chaque échantillon pour chacun des facteurs identifiés peuvent également être présentés sous la forme d'un graphique binaire où différents groupes d'échantillons sont alors identifiables.

Pour ce projet, la méthode AFR est appliquée à la même base de données comportant 105 échantillons (observations) et 9 paramètres chimiques (variables), présentée à l'Annexe 4. La méthode d'extraction en composante principale est sélectionnée et la valeur propre minimale définie est de 1, selon de critère de Kaiser. Le facteur de rotation « Varimax normalized » est finalement sélectionné. L'analyse AFR est réalisée à l'aide du volet « Factor Analysis » du logiciel *Statistica* 12.0 (Statsoft Inc., 2013).

3.2.5. Modèles hydrogéologiques et modélisation numérique de l'écoulement de l'eau souterraine

Les bases de données hydrogéologiques constituent une source d'informations stratigraphiques, structurales et hydrologiques qui sont indispensables à la conceptualisation de la zone étudiée et à la caractérisation du contexte hydrogéologique (Sikdar et al., 2001). Les modèles hydrogéologiques élaborés à partir de ces données facilitent la compréhension des systèmes hydrogéologiques et sont par ailleurs essentiels

à la conception d'un modèle numérique d'écoulement de l'eau souterraine. Pour ce projet, un bassin versant particulier est sélectionné dans la zone d'étude et des coupes stratigraphiques sont réalisées à partir des informations stratigraphiques disponibles du SIH et du MTQ, puis combinées en un diagramme barrière en 3-dimensions avec le logiciel *ArcHydroGroundwater* 3.3 (Strassberg et al., 2011) afin de conceptualiser la stratigraphie du bassin versant.

La modélisation numérique de l'écoulement de l'eau souterraine permet de rendre compte du système hydrogéologique étudié (Nastev et al., 2005) et de vérifier certaines hypothèses. Pour ce projet, la modélisation de l'écoulement de l'eau souterraine pourra permettre de mieux comprendre la géochimie de l'eau à partir de son cheminement et d'identifier une possible relation entre l'évolution spatio-temporelle de l'eau dans le système hydrodynamique souterrain et ses caractéristiques géochimiques. La première étape de la construction d'un modèle numérique d'écoulement de l'eau souterraine est le choix du site à modéliser et la préparation des données d'entrée (stratigraphie du modèle, propriétés hydrauliques...). La géométrie et le maillage du modèle sont ensuite définis (discrétisation spatiale), puis les conditions aux limites doivent être imposées afin de contraindre le modèle à ses frontières. En régime transitoire, le pas de temps et la durée totale de la simulation doivent également être déterminés (discrétisation temporelle). Finalement, les critères de convergence sont définis et un modèle d'écoulement de l'eau

souterraine est validé après calage par comparaison des données simulées avec les données observées dans la réalité.

Pour ce projet, une modélisation numérique de l'écoulement est réalisée à l'aide du logiciel *FEFLOW* 6.0 (DHI-WASY Gmbh., 2010). Le logiciel *FEFLOW* est un modèle numérique à éléments finis et il permet de résoudre des modèles 2D et 3D en conditions saturées ou non-saturées, selon l'équation de continuité en régime permanent (éq. 4) ou en régime transitoire (éq. 5) :

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(Kx \frac{\partial h}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(Ky \frac{\partial h}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(Kz \frac{\partial h}{\partial z} \right) = 0 \quad (4)$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(Kx \frac{\partial h}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(Ky \frac{\partial h}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(Kz \frac{\partial h}{\partial z} \right) = Ss \frac{\partial h}{\partial t} \quad (5)$$

K : conductivité hydraulique [L/T]

h : charge hydraulique [L]

Ss : coefficient d'emménagement spécifique [1/L]

t : temps [T]

Différents types de conditions limites peuvent être imposées aux frontières du modèles soit : i) une condition limite de Dirichlet (charge hydraulique constante), ii) une condition

limite de Neumann (flux de Darcy), iii) une condition limite de Cauchy (transfert de fluide), et iv) une condition de puits de pompage ou d'injection. L'outil « Pathline Workflow » permet de tracer la trajectoire d'écoulement d'une particule virtuelle pour une durée et un pas de temps définis. Le traçage inverse d'une particule dont le point de départ correspond à l'eau contenue dans la crépine d'un piézomètre pourrait permet de déterminer la trajectoire de la particule d'eau qui s'est rendue au point d'observation (piézomètre), son point de départ et sa trajectoire par transport advectif seulement. Il est alors possible de mettre en relation le cheminement modélisé avec la chimie de l'eau.

CHAPITRE IV

SCENARIOS OF GROUNDWATER CHEMICAL EVOLUTION IN A REGION OF THE CANADIAN SHIELD BASED ON MULTIVARIATE STATISTICAL ANALYSIS

Ombeline Ghesquière¹, Julien Walter¹, Romain Chesnaux¹ and Alain Rouleau¹

(1) Centre d'études sur les ressources minérales. Université du Québec à Chicoutimi, 555 Boul. de l'Université, Chicoutimi, Québec, Canada, G7H 2B1. Tel : 418-545-5011. Fax : 418-545-5012.

Ce chapitre présente les résultats de la caractérisation de la chimie des eaux souterraines et des facteurs l'influençant en relation avec le contexte hydrogéologique dans les régions de Charlevoix et de la Haute-Côte-Nord. Ces résultats sont présentés dans ce chapitre sous la forme d'un article scientifique qui a été soumis à la revue *Journal of Hydrology – Regional Studies* le 6 février 2015.

4.1. Abstract

The study of groundwater chemistry of the Charlevoix/Haute-Côte-Nord (CHCN) region in the province of Quebec in Canada is part of a regional hydrogeological characterization project. Groundwater was sampled in 113 wells over the 4500 km² study area and analyzed for 39 parameters including major, minor, trace and inorganic constituents, plus stable isotopes ²H and ¹⁸O. Two multivariate statistical methods, hierarchical cluster analysis (HCA) and R-Mode factor analysis (RFA) were combined with graphic methods to classify the samples according to plausible levels of groundwater evolution in that region. Four sample clusters were identified. Cluster 1 is composed of low-salinity Ca-HCO₃ groundwater corresponding to recently infiltrated water in surface granular aquifers in recharge areas. Cluster 4 Na-(HCO₃-Cl) groundwater is more saline and corresponds to more evolved groundwater probably from confined bedrock aquifers. Cluster 2 and Cluster 3 (Ca-Na)-HCO₃ and Ca-HCO₃ groundwater, respectively, correspond to mixed or intermediate water between Cluster 1 and Cluster 4 from possibly interconnected granular and bedrock aquifers. This study identifies groundwater recharge, water-rock interactions, ion exchange, solute diffusion from marine clay aquitards, saltwater intrusion and also hydraulic connections between the Canadian Shield and the granular deposits, as the main processes affecting the hydrogeochemical evolution of groundwater in the CHCN region.

4.2. Introduction

The chemistry of groundwater in the Canadian Shield and its evolution with depth or with distance along a flowpath have been investigated by numerous authors, namely Gascoyne and Kamineni (1994). Recent and shallow groundwater chemistry is controlled by the composition of the local rock, where dissolution reactions dominate, while its isotopic composition reflects the precipitation. In contrast, the chemistry of deeper groundwater is the result of extensive, long-term interactions with the bedrock (Frape and al., 1984). A number of studies (e.g. Melloul and Collin, 1992; Güler and Thyne, 2004; and Silva-Fihlo et al., 2009) have shown that the hydrogeological context, combined with hydrogeochemical and isotopic characterization of an aquifer can help to identify different types of groundwater (Ca-HCO₃, Na-HCO₃ and Na-Cl types) as well as the main factors that influence the chemical composition of groundwater. Other studies (Cloutier et al., 2008; Beaudry, 2013; and Montcoudiol et al., 2014) have demonstrated a significant correlation between the hydrogeological context and the groundwater chemistry in regions of the Canadian Shield. Characterizing the hydrogeological context in parallel with the hydrogeochemical and isotopic study of groundwater allows a better characterization of groundwater flow and of the evolution of its chemical composition. Güler et al. (2002) showed that the combination of graphical and multivariate statistical techniques provides a consistent and objective means of classifying large numbers of samples while still

preserving the ease of classic graphical representations. Cloutier et al. (2008), Yidana (2010) and Montcoudiol et al. (2014) used multivariate statistical analysis to supplement graphical representations such as Schoeller, Stiff, Durov and Piper diagrams. Using a statistical approach, they successfully identified major groundwater groups and factors affecting the groundwater chemistry in an aquifer.

The main objective of this research is to characterize groundwater chemistry and to identify the relationships between the hydrogeological context and groundwater chemistry in the Charlevoix/Haute-Côte-Nord (CHCN) region by using a combination of multivariate statistical analysis, graphical representations and maps. “Hierarchical Cluster Analysis” (HCA) and “R-mode Factor Analysis” (RFA) are combined with graphical analysis using Durov and Stiff diagrams to develop a better understanding of the groundwater chemistry and its evolution in the CHCN aquifer system located in the Canadian Shield.

4.3. Study Area

In 2008, the Government of Quebec implemented the Programme d’acquisition de connaissances sur les eaux souterraines (PACES; Groundwater Knowledge Acquisition Program) under the MDDEFP (Ministère du Développement Durable, de l’Environnement,

de la Forêt et des Parcs), in order to improve knowledge of this resource (Government of Quebec, 2015). This program consists of a number of regional hydrogeological characterization projects aiming to acquire knowledge on groundwater resources in the southern, more densely inhabited parts of the Province of Quebec, with the objectives of protecting groundwater and ensuring the sustainability of its supply (Chesnaux et al., 2011).

A regional hydrogeological characterization project, conducted by the Centre d'études sur les ressources minérales (CERM) at Université du Québec à Chicoutimi (UQAC), started in 2012 in the CHCN region as part of the PACES program. Even though ongoing industrial and agricultural development presents a risk for groundwater contamination in this region, no regional hydrogeological characterization project had yet been carried out. This situation calls for a proper characterization of the natural geochemical properties of groundwater and a better understanding of the natural geochemical processes that affect the groundwater chemistry during its evolution in the aquifer systems.

The CHCN region is located on the north shore of the Saint-Lawrence River to the northeast of Quebec City (Figure 15). The study region forms an NE elongated stretch of land extending over 236 km, approximately 20 km wide, for a total area of 4500 km². The climate of the region is characterized by long and cold winters, followed by short, warm

and humid summers. Precipitation is well distributed throughout the year, mostly in snow from November to April, and totalling around 900 mm per year (Government of Quebec, 2015). The vegetation is mainly composed of deciduous and mixed tree stands. Most of the territory is forested; parts of it are exploited by the forestry industry.

An important physiographic feature is the WNW-trending Saguenay Fjord that separates the study area in two parts: the Charlevoix subregion to the south-west and the Haute-Côte-Nord subregion to the north-east (Cousineau et al., 2014). The topography of the Charlevoix subregion is characterized by a meteoric impact crater dated at 372 to 335 Ma, called the “Charlevoix meteor crater” (Rondot, 1968). The Mont des Éboulements central uplift, related to the meteor crater, is bounded by normal faults and surrounded by annular lifts and depressions, such as the valleys of Baie St Paul and La Malbaie, where the topography flattens and elevations decrease to sea level (Rondot, 1998). The Charlevoix subregion lies along the St Lawrence rift system and is a seismically active zone. The CHCN region is marked by numerous normal faults which were initiated or reactivated during various tectonic events. Many of these normal faults are considered to be still active (Figure 15).

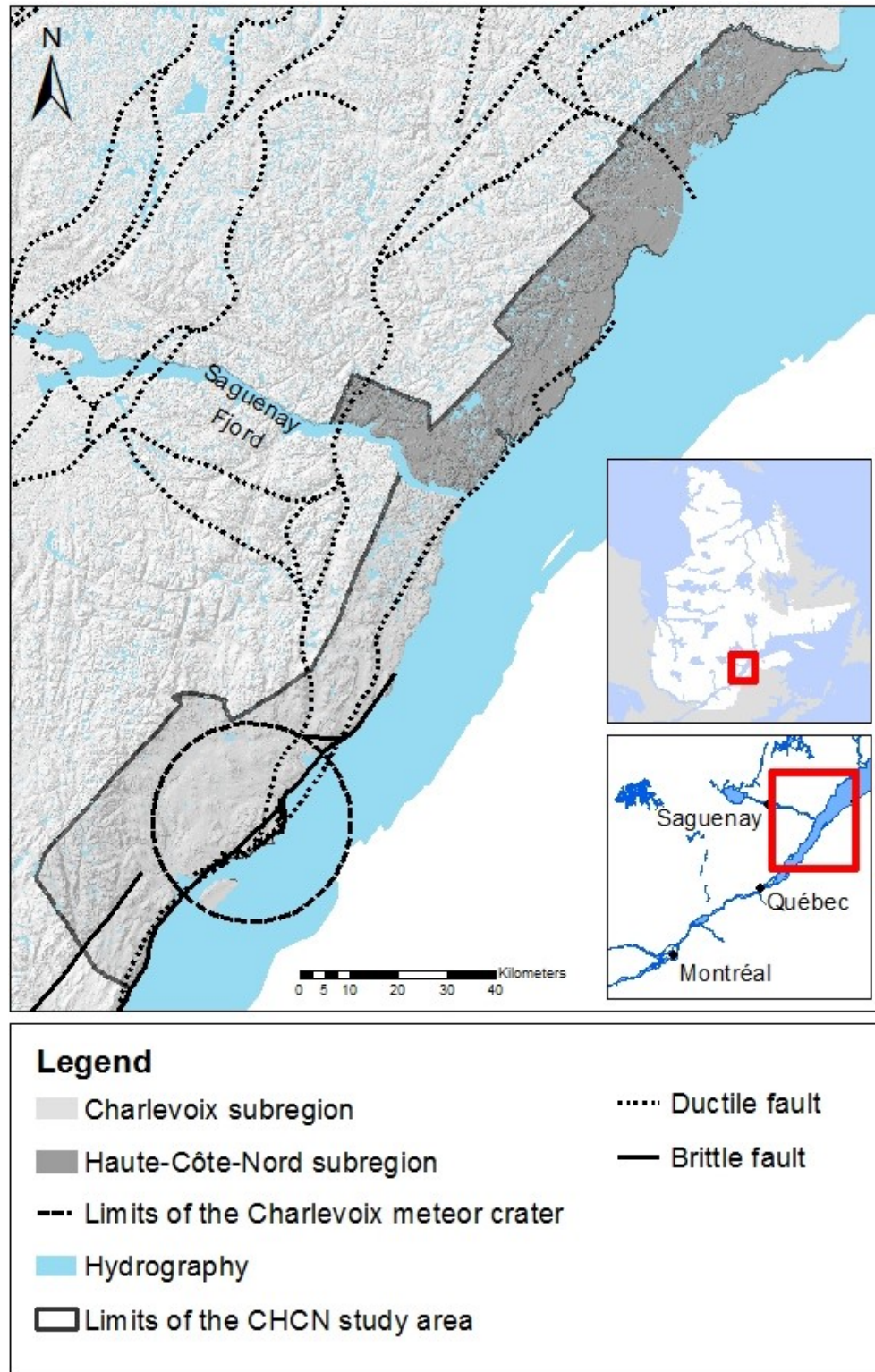


Figure 15: Location and principal structural features of the CHCN region, Quebec, Canada

4.4. Geological and hydrogeological features

The CHCN region is located at the boundary between three geological provinces of eastern Canada; it is constituted of: (i) crystalline rocks of the Grenville Province of the Canadian Shield, (ii) a lower Paleozoic sedimentary succession of the St Lawrence Platform, and (iii) units of deformed and transported rocks of the Appalachian orogen to the southeast. The basement is comprised of Proterozoic rocks such as intrusive igneous rocks and high-grade metamorphic rocks. The Grenvillian rocks of the Charlevoix area are mainly composed of high-grade orthogneisses and paragneisses, charnockites, and anorthositic and granitic intrusions (Lemieux et al., 2003). In the Haute-Côte-Nord, Grenvillian rocks include migmatite and gabbro. The Grenville basement is overlain by Lower Paleozoic siliciclastic rocks of the St. Lawrence Platform juxtaposed against accreted units of the Appalachian orogene (Lemieux et al., 2000).

The sedimentary rock units of the study area are rarely exposed because of the Quaternary sediments that overlay them. Quaternary surface sediments mainly consist of a till layer, but glaciomarine, glaciofluvial, lacustrine and alluvial sediments are also present. Till deposits can reach a thickness of 10 m and lie unconformably on rock. In the Haute-Côte-Nord, there is a larger proportion of coastal glaciomarine sediments than in Charlevoix, due to the large coastal area and the great extent of the deltaic systems. Thin

glaciomarine sediments such as silty and clay-rich deposits can reach more than 100 m in thickness, while coastal and deltaic silty-sand or sand deposits vary from 1 m to 20 m in thickness (Cousineau et al., 2014).

Bedrock aquifers provide most of the drinking water in the Charlevoix subregion, while the resource is mostly pumped from superficial granular aquifers in the Haute-Côte-Nord subregion. A predominance of unconfined aquifers can be identified in the Charlevoix subregion. The Champlain Sea invasion that occurred 10,000 years ago in the southeastern part of the Canadian Shield is still affecting groundwater quality in aquifers located in areas that were covered by that sea (Cloutier et al., 2008; Walter, 2010; Beaudry, 2013; and Montcoudiol et al., 2014). Silicate weathering, carbonate dissolution, Ca/Na cation exchange and mixing have been identified as the main processes controlling the chemical evolution of groundwater in this area (Cloutier et al., 2008; Walter, 2010; Beaudry, 2013; and Montcoudiol et al., 2014).

4.5. Methodology

4.5.1. Hydrogeochemical dataset

A total of 113 well sites (Figure 16), distributed over the entire studied area and at a maximum depth of approximately 170 m, were sampled using a sampling protocol described in CERM-PACES (2013). The type of aquifer intersected by each sampled well, i.e., either bedrock (n=60) or Quaternary deposits (n=53), and the well depth were determined using data from drilling reports. In situ field measurements were conducted for several parameters such as temperature (T), pH, redox potential (Eh), dissolved oxygen (DO) and total dissolved solids (TDS). Groundwater samples were analyzed for 39 parameters (Table 6) including major, minor, some trace and inorganic constituents, plus the stable isotopes deuterium ^2H and ^{18}O . The ion-balance error was calculated in order to verify the electroneutrality of the samples. Based on this data, 105 samples out of the 113 samples collected were selected for statistical analysis (8 samples were rejected as they presented an ion-balance error above +/- 10%).

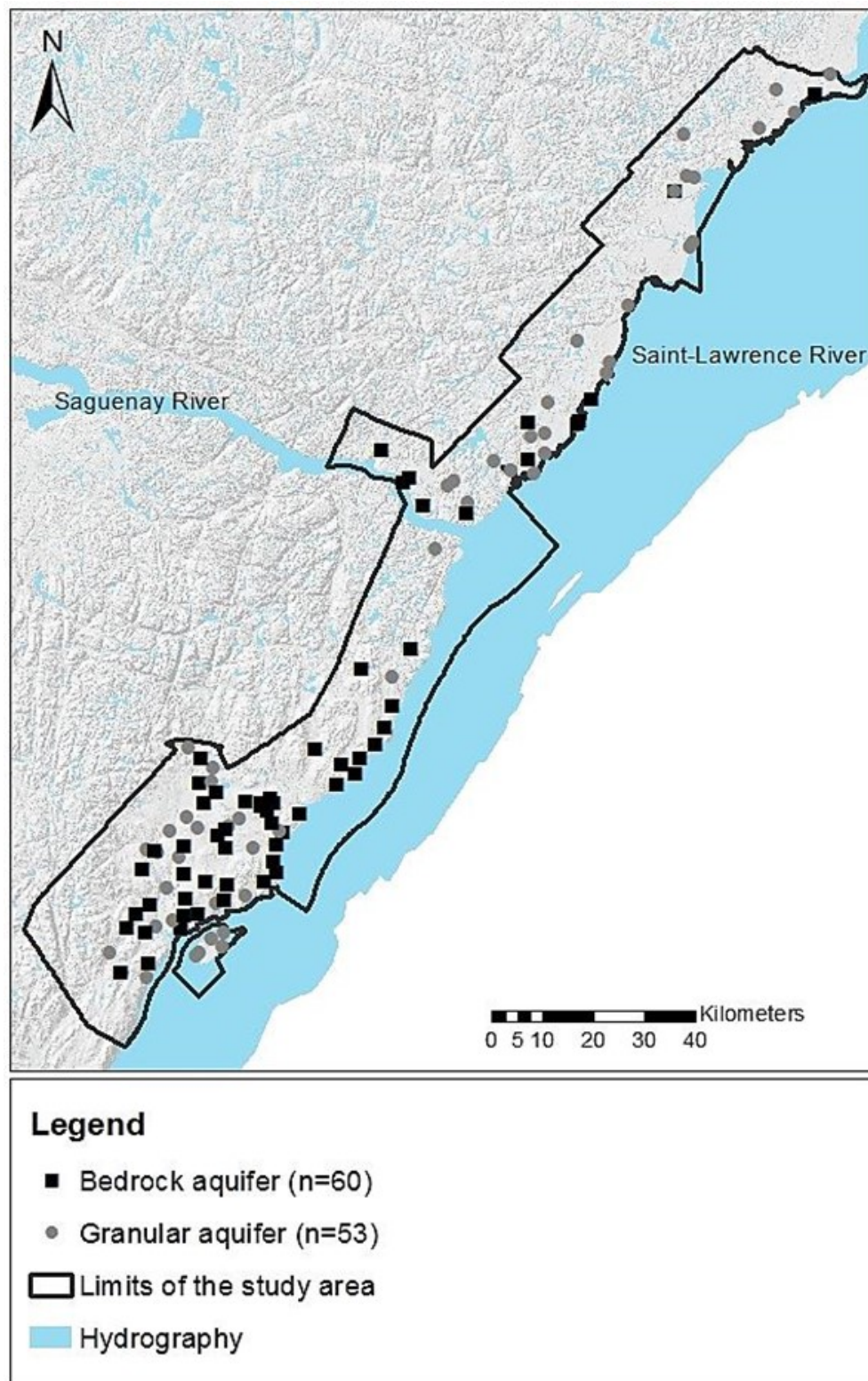


Figure 16: Location of the sampling sites indicating the aquifer type intersected by the sampled wells

Table 6: Chemical parameters analysed in the laboratory

Isotopes	$\delta^2\text{H}$	$\delta^{18}\text{O}$
Dissolved metals	Aluminum (Al)	Magnesium (Mg)
	Antimony (Sb)	Manganese (Mn)
	Silver (Ag)	Molybdenum (Mo)
	Arsenic (As)	Nickel (Ni)
	Barium (Ba)	Lead (Pb)
	Beryllium (Be)	Potassium (K)
	Bismuth (Bi)	Selenium (Se)
	Boron (B)	Silicon (Si)
	Cadmium (Cd)	Strontium (Sr)
	Calcium (Ca)	Sodium (Na)
	Chromium (Cr)	Uranium (U)
	Cobalt (Co)	Tin (Sn)
	Copper (Cu)	Titanium (Ti)
	Iron (Fe)	Vanadium (V)
	Lithium (Li)	Zinc (Zn)
Anions	Bromine (Br)	Nitrites and nitrates (N)
	Chlorine (Cl)	Sulfate (SO_4)
Others	Ammoniacal nitrogen (N-NH_3)	Sulphur (S)
	Inorganic phosphorus	Total Alkalinity
	Fluorine (F)	

4.5.2. Graphical analysis

Two graphical methods are used to sort groundwater geochemistry samples into groups: the Durov diagram (Durov, 1948) and the Stiff diagram (Stiff, 1951), using the

software Aquachem 5.0 (Waterloo Hydrogeologic Inc., 2005). The Durov diagram displays the relative concentrations of the major cations and anions on two separate trilinear plots together with a central square plot where the points from the two trilinear plots are projected. Most of the 105 groundwater samples (Figure 17; Table 7) are Ca-HCO₃ water type (n=80). The remaining groundwater samples are Na-HCO₃ (n=13), Na-Cl (n=11) and Ca-Cl (n=1) water types.

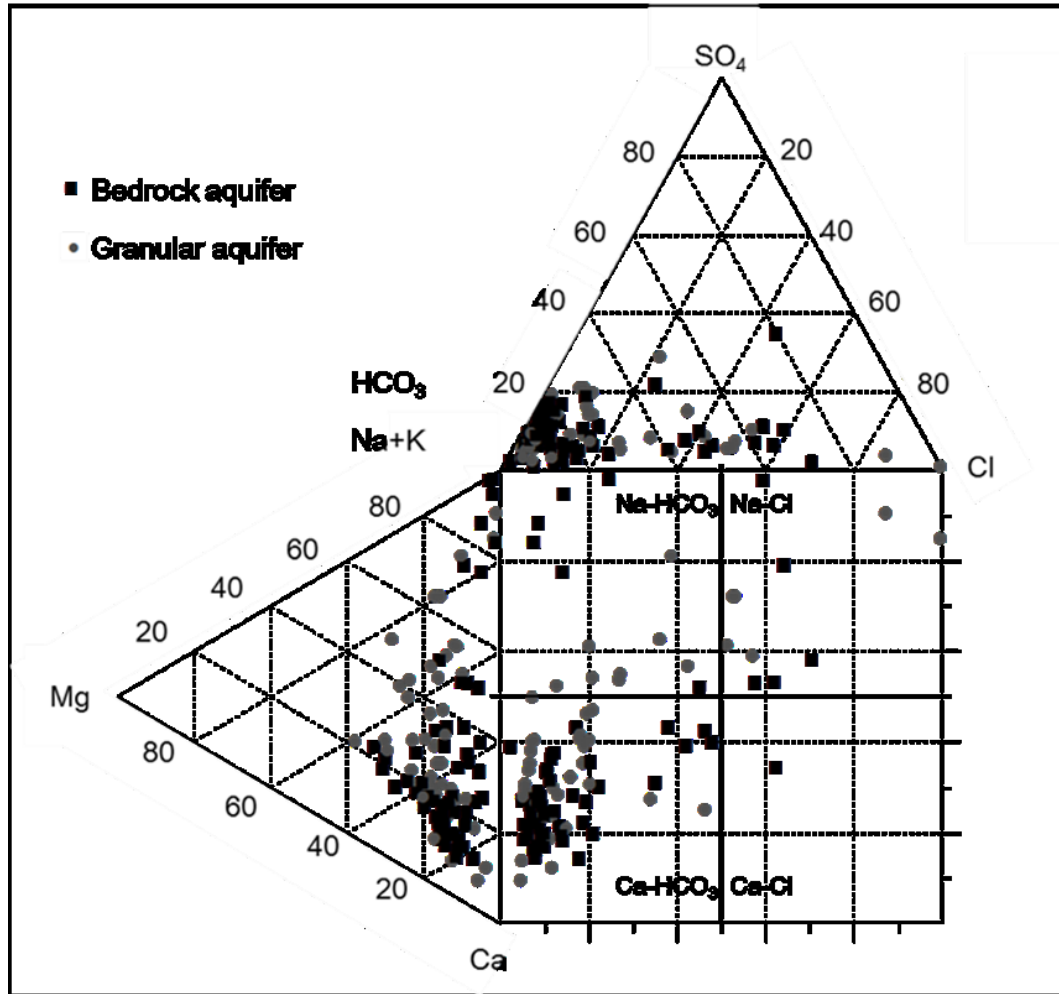


Figure 17: Durov diagram of the 105 groundwater samples labelled according to the aquifer type. The central square plot of the Durov diagram is divided into four squares to identify the main groundwater types.

Table 7 : Number of groundwater samples from bedrock aquifers and from granular aquifers for each water type

	Ca-HCO ₃	Na-HCO ₃	Ca-Cl	Na- Cl
R	48	8	1	5
G	32	5	0	6

R: Bedrock aquifer; G: Granular aquifer

The Stiff diagram is a polygon created from three parallel horizontal axes extending on either side of a vertical zero axis. Cations are plotted to the left of the axis and anions to the right,

in units of milliequivalents per liter (meq/L) (Güler et al., 2002). The Stiff diagram allows a visual comparison of waters with different characteristics. Since the pattern tends to maintain its shape upon concentration or dilution, the Stiff diagram also allows the tracing of flowpaths (Güler et al., 2002). The Stiff diagram is particularly useful for comparing results from many samples in combination with a multivariate statistical analysis, as presented below.

4.5.3. Data preparation for the Multivariate Statistical Analysis

The multivariate statistical analysis is an approach to groundwater classification that allows the definition of distinct groups of groundwater samples, as well as correlations between chemical parameters and groundwater samples (Cloutier et al., 2008). The hierarchical cluster analysis (HCA) and the R-mode factor analysis in principal components (RFA) are applied here using the software Statistica version 12 (Statsoft Inc., 2013). The data preparation for multivariate statistical analysis is based on the approach used by Cloutier et al. (2008); several parameters were excluded for the analysis, as explained in Table 8. The multivariate statistical analysis is thus applied to a subgroup of the complete hydrogeochemical dataset. The dataset used in this analysis constitutes a data matrix of 105 sampling sites (observations) by nine chemical parameters (variables). The nine selected parameters include the major constituents Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} and the minor constituents Sr^{2+} and Si^{4+} . For the multivariate statistical analysis, concentration values lower than the detection limit were set at 0,55 times the detection limit (Güler et al., 2002).

Table 8: Parameters excluded for the multivariate statistical analysis

Parameters excluded	Reason for the exclusion
EC, TDS, pH, Eh	Parameters with additive characteristics
Temperature	Physical parameter
DO, $\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$	Parameters with low regional variations
Total alkalinity	Parameter linked to HCO_3^- concentration
Al, Sb, Ag, As, Ba, Be, Bi, B, Cd, Cr, Co, Cu, Sn, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, U, Ti, V, Zn, N-NH ₃ , Br, F, N, P	Parameters with more than 15% of the samples below the detection limit

All the parameters except Si^{4+} are highly positively skewed and their frequency distribution in mg/L does not follow a normal distribution (Table 9). Thus, each chemical parameter was log-transformed except Si^{4+} . All the variables were then standardized to their standard scores Z_i as follows:

$$Z_i = (\text{xi}-x)/s \quad (6)$$

where Z = standard score of the sample i , xi = value of sample i , x = mean and s = standard deviation (Davis, 1986). The standardization is applied to ensure that each variable has equal weight in the statistical analyses.

Table 9: Descriptive statistics for the 105 groundwater samples (concentrations in mg/L)

Parameter	Mean (x)	Median	Minimum	Maximum	Standard Deviation (s)	Skewness
Ca ²⁺	18,673	16,000	1,700	110,000	17,276	2,712
Mg ²⁺	3,165	2,100	0,200	25,000	3,698	3,839
K ⁺	1,676	0,850	0,055	13,000	2,074	2,916
Si ⁴⁺	6,494	5,900	0,220	16,000	2,446	1,188
Sr ²⁺	0,190	0,095	0,013	2,600	0,383	5,076
Na ⁺	23,815	5,200	1,000	540,000	63,322	5,961
HCO ₃ ⁻	81,786	62,220	3,660	634,400	85,622	3,712
Cl ⁻	25,418	2,700	0,300	550,000	73,658	4,887
SO ₄ ⁻	8,037	5,000	0,275	150,000	15,322	7,925

4.5.4. Hierarchical Cluster Analysis (HCA)

Hierarchical cluster analysis (HCA) is the most widely applied clustering technique in Earth Sciences and is often used for the classification of hydrogeochemical data (Cloutier et al., 2008). The agglomerative procedure starts with as many clusters as objects (or individuals). The clusters are then successively merged, according to their similarity, until only one remains (Templ et al., 2008). This agglomerative procedure allows to classify large amounts of hydrogeochemical data into several groups based on specific characteristics (Lambraskis et al., 2004). In this study, the Euclidean distance was chosen as the distance or similarity measure between sampling sites, in combination with Ward's

method (Ward, 1963) as the linkage rule, which merges clusters with a minimum information loss criteria based on sums of squares (Templ et al., 2008). Güler et al. (2002) have suggested that using Euclidean distance as the similarity measure, together with Ward's method as the linkage rule, produces the most distinctive groups. A number of other studies have also used Ward's method as the linkage rule (Lambraskis et al., 2004; Cloutier et al., 2008; Templ et al., 2008). The levels of similarity at which observations are joined are used to construct a tree diagram, or a dendrogram (Davis, 1986). A visual observation of the dendrogram allows the grouping of samples into clusters. The characteristics of each cluster can be determined using descriptive statistics and graphical methods. The relations between the clusters can be interpreted in correlation with the hydrogeological and geological contexts.

The HCA was carried out using the cluster analysis module in the Multivariate Exploratory Techniques of the Statistica software version 12.0. The input file contains the raw data consisting of 105 rows (samples) by 9 columns (chemical parameters). The clustering of cases (rows) was selected to cluster the samples, while the clustering of variables (columns) was used to cluster chemical parameters. Joining (tree clustering) was selected as the clustering method.

4.5.5. R-mode Factor Analysis (RFA)

The R-mode Factor Analysis (RFA) is a multivariate statistical technique used for data reduction and for deciphering patterns within large sets of data (Farnham et al., 2003). Once the pattern of the dataset is determined, it may be compressed by reducing the number of dimensions, without losing significant information. With RFA, the data matrix is reduced to factor scores and loadings. A correlation matrix is generally used so that each variable is normalized to unit variance and therefore contributes equally to the factor analysis (Farnham et al., 2003; Chen et al., 2007).

The extraction of factors was conducted on a symmetrical correlation matrix computed for the 9 variables. This is the R-mode technique, used to infer relationships between variables (Davis, 1986). Factors are thus calculated so that they take into account the correlations present in the original data, but are uncorrelated to one another. The first factor explains the largest portion of the variance of the original data, and each subsequent factor explains progressively less (Farhnam et al., 2003). The data can be reduced to two or three factors explaining the majority of the variance within the original dataset (Farhnam et al., 2003; Chen et al., 2007), and a rotation factor can be applied to maximize the variance of the retained factors. In this study, the number of factors to be kept was based on the Kaiser criterion, which selects only the factors with eigenvalues greater than 1 (Cloutier et al., 2008). The method used was the Varimax normalized

rotation, as in the analyses conducted by Melloul et Collin (1992), Cloutier et al. (2008) and Montcoudiol et al. (2014). The loadings were then evaluated to identify the elements that are responsible for these correlations. Elements with the greatest positive and negative loadings make the largest contribution. The loadings can therefore be examined to provide further insight into the processes that are responsible for the variation in groundwater geochemistry (Farhnam et al., 2003). The factor scores for each groundwater sample can also be plotted and the plots inspected for similarities (Chen et al., 2007).

The RFA was carried out using the Factor Analysis module in the Multivariate Exploratory Techniques of Statistica version 12.0. The input file dataset is the same as for the HCA. The principal components are selected based on the extraction method and the minimum eigenvalue is set to 1, according to the Kaiser criterion. Varimax normalized is finally selected as the rotation factor.

4.6. Results

4.6.1. Hierarchical Cluster Analysis (HCA)

The classification of the samples into clusters is based on a visual inspection of the dendrogram (Figure 18). By moving the position of the phenon-line up or down on the

dendrogram, one can define a greater or a lesser number of clusters (Güler et al., 2002). In this study, the phenon-line was drawn across the dendrogram at a linkage distance of 15. Samples with a linkage distance lower than 15 are thus grouped into the same cluster. This allows a division of the dendrogram into four clusters of groundwater samples.

The dendrogram inspection provides some indication of the level of similarity between the four clusters (Figure 18). The linkage distance between Cluster 4 and the three other clusters is elevated (61), which indicates that groundwater samples in Cluster 4 are clearly and geochemically distinct from the groundwater samples of the three other clusters. Among these three clusters, Cluster 1 is the least similar with a high linkage distance (43) to Cluster 2 and Cluster 3. Cluster 2 and Cluster 3 have the lowest linkage distance (16) of the four clusters and have the greatest similarity among all clusters. It can therefore be expected that the geochemistry of the groundwater samples of Clusters 2 and 3 would present some similarity.

To evaluate the characteristics of each cluster of groundwater samples, Table 10 presents the median values of geochemical and physical data, including the nine chemical parameters used in the HCA, as well as ten minor and trace constituents, stable isotopes $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$, temperature, pH, dissolved oxygen, TDS and well depth. Only 10 of the 30 other minor and trace constituents analysed in the laboratory are included in this table because the median concentrations of the remaining constituents are identical for each

cluster of samples and, therefore, appear irrelevant to our study. Minor and trace constituents with elevated median concentrations are indicated in Figure 18. Stiff diagrams for each cluster based on the median values calculated for each cluster are also presented in Figure 18. Stiff diagrams for Cluster 1, Cluster 2 and Cluster 3 have a similar shape with Ca^{2+} and HCO_3^- as the dominant ions, whereas the Stiff diagram for Cluster 4 shows a distinctive shape, with Na^+ , HCO_3^- and Cl^- as the dominant ions. Table 11 presents the number of Ca- HCO_3 , Na- HCO_3 , Ca-Cl and Na-Cl water type samples from bedrock aquifers and from granular aquifers for each cluster, based on the previous inspection of the Durov diagram.

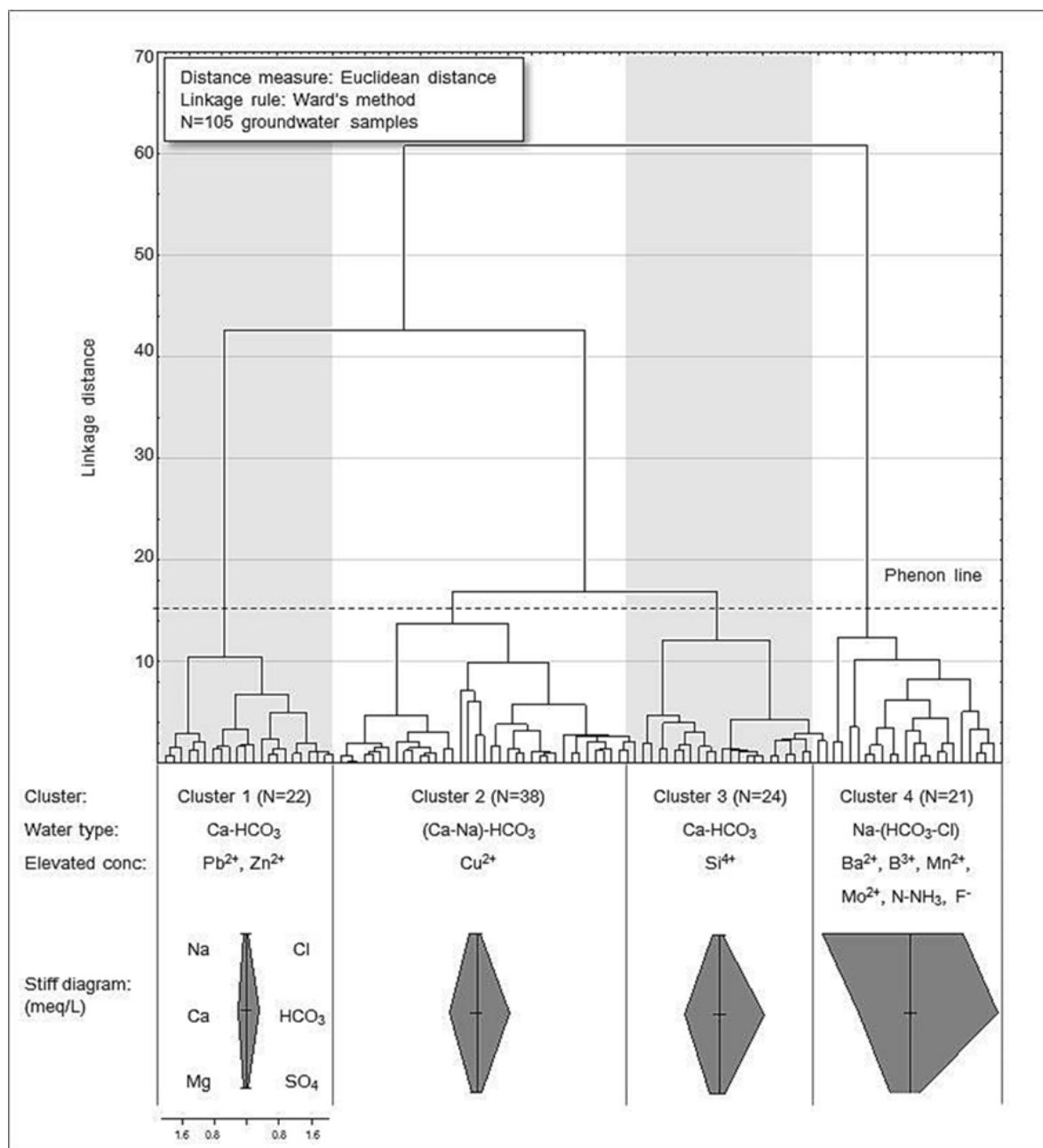


Figure 18: Dendrogram and Stiff diagrams resulting from the HCA for the 105 groundwater samples, showing the distribution of these samples into four clusters, each having its own characteristic water type. For each cluster are also shown at the "Elevated conc." line those minor and trace constituents for which there was the highest measured concentration. Stiff diagrams are constructed based on the median values calculated for each cluster.

Table 10: Geochemical and physical characteristics of each cluster (median concentrations in mg/L)

Parameter	Cluster 1	Cluster 2	Cluster 3	Cluster 4
N	N = 22	N = 38	N = 24	N = 21
Chemical parameters used in the HCA				
Ca ²⁺	<u>4,90000</u>	15,50000	19,00000	29,00000
Mg ²⁺	<u>1,05000</u>	1,75000	3,15000	6,80000
Na ⁺	<u>2,20000</u>	4,85000	4,95000	56,00000
K ⁺	<u>0,60000</u>	0,59500	1,35000	3,20000
HCO ₃ ⁻	<u>21,35000</u>	54,90000	73,81000	146,40000
Cl ⁻	<u>0,90000</u>	2,55000	2,35000	52,00000
SO ₄ ²⁻	<u>1,65000</u>	5,00000	7,00000	10,00000
Si ⁴⁺	6,15000	<u>5,25000</u>	7,15000	6,50000
Sr ²⁺	<u>0,03050</u>	0,08550	0,16000	0,24000
Other chemical parameters				
Ba ²⁺	<u>0,00110</u>	<u>0,00110</u>	0,00275	0,01700
B ³⁺	<u>0,01100</u>	<u>0,01100</u>	<u>0,01100</u>	0,04600
Cu ²⁺	0,00265	0,00285	0,00280	<u>0,00210</u>
Mn ²⁺	0,00210	<u>0,00059</u>	0,00315	0,01900
Mo ²⁺	<u>0,00028</u>	0,00175	<u>0,00028</u>	0,00067
Pb ²⁺	0,00023	<u>0,00018</u>	0,00020	0,00022
Zn ²⁺	0,00735	<u>0,00398</u>	0,00565	0,00610
Total alkalinity	<u>17,50000</u>	45,00000	60,50000	120,00000
N-NH ₃	<u>0,01100</u>	0,02000	0,02500	0,06000
F ⁻	<u>0,05500</u>	0,20000	0,10000	0,40000
Stable isotopes				
δ ² H (VSMOW)	<u>-84,17466</u>	-87,24284	-90,13082	-86,28968
δ ¹⁸ O (VSMOW)	<u>-12,00576</u>	-12,35245	-12,77457	-12,25482
Physical parameters				
Temperature (°c)	8,94000	7,68000	7,34500	7,63000
pH	<u>6,18500</u>	7,62500	7,26000	7,61000
Dissolved O ₂	8,30500	3,64500	0,63000	<u>0,00000</u>
TDS	<u>24,50000</u>	61,00000	71,50000	215,00000
Well depth (m)	<u>2,75000</u>	65,00000	45,50000	54,00000

Table 11 : Number of groundwater samples in each cluster of Ca-HCO₃, Na-HCO₃, Ca-Cl, and Na-Cl water types, from bedrock aquifers and from granular aquifers

	Cluster 1		Cluster 2		Cluster 3		Cluster 4	
	R	G	R	G	R	G	R	G
Ca-HCO ₃	1	16	22	8	16	7	9	1
Na-HCO ₃	0	3	3	2	0	1	2	2
Ca-Cl	0	0	1	0	0	0	0	0
Na- Cl	0	2	0	2	0	0	5	2
Total	1	21	26	12	16	8	16	5
R: Bedrock aquifer; G: Granular aquifer								

The Cluster 1 samples (n=22) are mainly of the Ca-HCO₃ water type and are characterized by elevated concentrations of Pb²⁺, Zn²⁺ and dissolved oxygen. The Cluster 1 samples also have the lowest pH and the lowest TDS values of all clusters. The Cluster 2 samples (n=38) are mainly of the (Ca-Na)-HCO₃ water type and are characterized by elevated concentrations of Cu²⁺, and by the lowest concentrations of Si⁴⁺ of all clusters. The Cluster 3 samples (n=24) are of the Ca-HCO₃ water type and are characterized by the highest concentrations of Si⁴⁺ of all the clusters. The Cluster 2 and the Cluster 3 samples show a number of similarities, including the TDS median value, but the Cluster 3 samples have higher concentrations of Mg²⁺, K⁺, HCO₃⁻, and Sr²⁺ than Cluster 2 samples. The Cluster 4 samples (n=21) are of the Na-(HCO₃-Cl) water type and are characterized by elevated concentrations of Ba²⁺, B³⁺, Mn²⁺, Mo²⁺, N-NH₃ and F⁻, as well as the lowest concentrations of Cu²⁺ and dissolved oxygen of all clusters, and the highest TDS values of all clusters. 95% of Cluster 1 groundwater samples are from shallow granular aquifers, whereas 76% of Cluster 4 groundwater samples are from deeper bedrock aquifers. The Cluster 2 and

Cluster 3 samples contain groundwater from both shallow and deep, granular and bedrock aquifers.

4.6.2. R-mode Factor Analysis (RFA)

The RFA allowed the extraction of nine factors. Only the first three factors have eigenvalues greater than 1; a Varimax normalized factor rotation was applied in order to maximize the variance. The first three factors account for 81% of the total variance in the dataset. The factor loadings for the first three factors and their respective explained variance are presented in Table 12. The first two factors, respectively, explain 35,9% and 31,8% of the variance, and therefore explain most of the variance in the dataset, while Factor 3 explains 13,3% of the variance in the dataset.

Table 12: Factor loadings and explained variance for the three factors with Varimax normalized rotation

Parameters	Factor 1	Factor 2	Factor 3
Ca ²⁺	0,8970	0,0585	0,1519
Mg ²⁺	0,6720	0,4507	0,4235
K ⁺	0,1674	0,8481	0,1383
Si ⁴⁺	0,0971	0,0369	0,9601
Sr ²⁺	0,8604	0,2293	0,0934
Na ⁺	0,2915	0,8987	-0,0320
HCO ₃ ⁻	0,7575	0,3870	0,0776
Cl ⁻	0,2799	0,8764	0,0219
SO ₄ ²⁻	0,6755	0,3941	-0,2026
Explained variance	3,2272	2,8605	1,2007
Explained variance (%)	0,3586	0,3178	0,1334
Cumulative % of variance	0,3586	0,6764	0,8098
Bold values: loadings > 0,67			

Figure 19 shows the position of the loadings of chemical parameters in a plane defined by the axes of factors 1 and 2 (a), and in a plane defined by the axes of factors 1 and 3 (b). These plots help to identify which chemical parameters are associated with each factor. Factor 1 explains the greatest amount of the variance, and is characterized by highly positive loadings in Ca²⁺, Sr²⁺ and HCO₃⁻. The loading is also high for SO₄²⁻ and Mg²⁺ (Figure 19a). Because of the association of Ca²⁺ and Mg²⁺, Factor 1 is defined as the « hardness » factor (Cloutier et al., 2008). Factor 2 is characterized by highly positive loadings in Na⁺, Cl⁻ and K⁺ (Figure 19a). Factor 2 is thus defined as the « salinity » factor. Factor 3 is characterized by a very highly positive loading in Si⁴⁺ (Figure 19b).

RFA results are consistent with the HCA results, as illustrated in Figure 19. The factor scores represent the influence of the factor on the groundwater samples (Cloutier et al., 2008). The distinction between clusters of samples is clear when plotting scores for Factor 1 versus Factor 2 (Figure 19c). Cluster 1 samples are located on the middle-left side of the plot, whereas Cluster 4 samples are located on the upper right side. Cluster 2 and Cluster 3 samples are located in the middle of the plot and cannot be differentiated according to these factors. The distinction of Cluster 2 and Cluster 3 samples is however possible when plotting scores for Factor 1 versus Factor 3 (Figure 19d). Cluster 1 samples are characterized by medium to high negative scores for Factor 1, low negative scores for Factor 2, and medium negative to high positive scores for Factor 3. Most Cluster 2 samples are characterized by low positive scores for Factor 1, medium negative to low positive scores for Factor 2 and negative scores for Factor 3. Some end-members of Cluster 2 have high negative scores for Factor 1 in contrast to high positive scores for Factor 2. Cluster 3 samples have positive scores for Factor 1 and low negative scores for Factor 2 and low negative to high positive scores for Factor 3. Most of Cluster 4 samples have medium to high positive scores for Factor 1 and Factor 2, and medium negative to high positive scores for Factor 3.

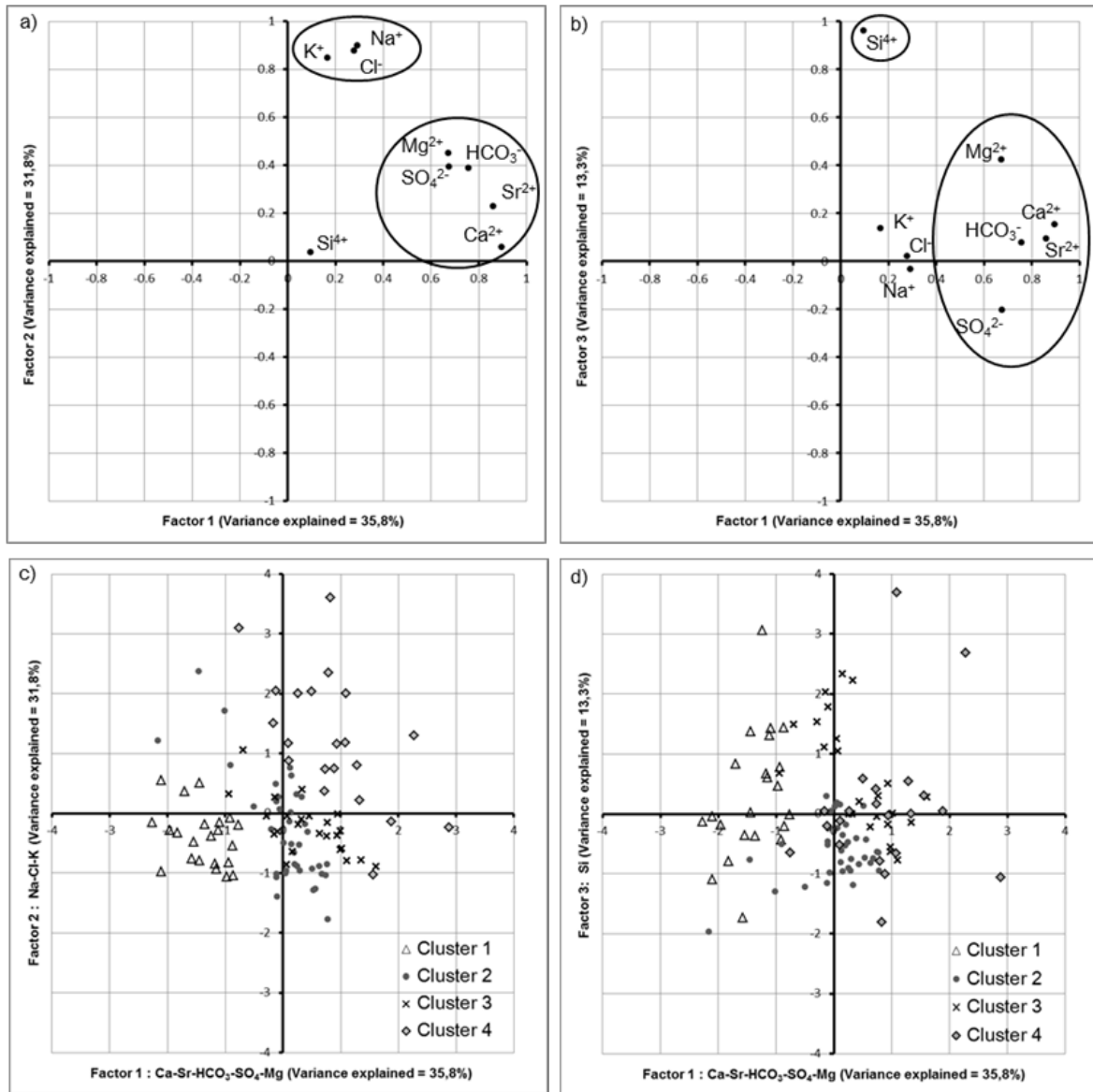


Figure 19: Plot of the loadings for Factor 1 and Factor 2 (a) and for Factor 1 and Factor 3 (b) with Varimax normalized rotation. Plot of the factor scores for Factor 1 and Factor 2 (c) and for Factor 1 and Factor 3 (d) with the groundwater samples labelled according to their respective clusters.

4.6.3. Stable isotopes $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$

The distribution of the samples in Figure 20 follows the Global Meteoric Water Line, as calculated by Craig (1961), towards seawater isotopic composition ($\delta^2\text{H}=-5\text{‰}$ and $\delta^{18}\text{O}=0\text{‰}$). This reflects mixing between seawater and meteoric water (Walter, 2010), and indicates that groundwater was not affected by evaporation processes. No distinction of isotopic composition can be observed based on the clusterization of the samples. Because of this alignment, we can state that all groundwater sampled for this study has a common origin, i.e., it is recharge water commonly found in temperate to cold climates. The calculation of the median values for stable isotopes (Table 10), however, allows a distinction since the Cluster 3 samples are slightly enriched in $\delta^2\text{H}$.

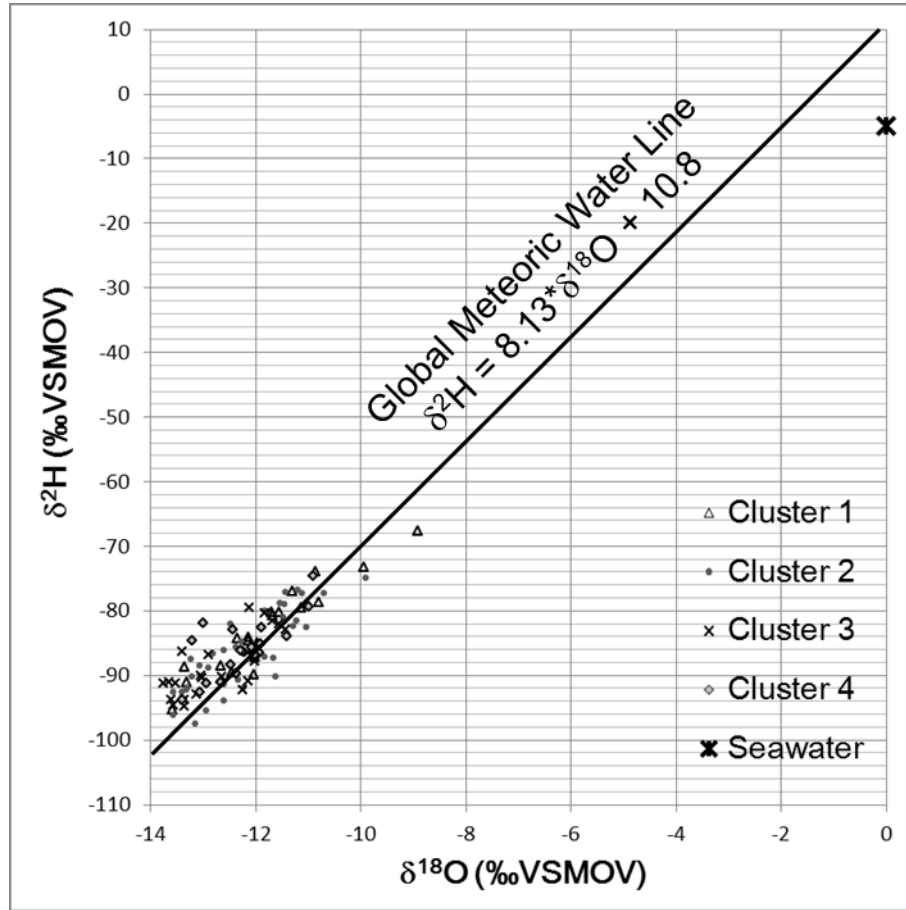


Figure 20: Plot of $\delta^{18}\text{O}$ VSMOW versus $\delta^2\text{H}$ VSMOW, with the groundwater samples labelled according to their respective cluster. The Global Meteoric Water Line and the isotopic composition of seawater are indicated.

4.7. Interpretation and discussion

HCA allows the grouping of the 105 groundwater samples into four clusters. The TDS values increase from Cluster 1 to Cluster 4 (Table 10) and the opposite is observed regarding the concentration in dissolved oxygen. The Cluster 1 groundwater samples have

a more acidic pH than the groundwater samples of the three other clusters, and their temperature is the highest. Table 11 indicates that the Cluster 1 samples are mainly Ca-HCO_3 water type and come from shallow granular aquifers (95%). The Cluster 2 samples are mainly $(\text{Ca-Na})\text{-HCO}_3$ water type and come from both shallow and deep, granular (31,6%) and bedrock aquifers (68,4%). The Cluster 3 samples are Ca-HCO_3 water type and also come from both shallow and deep, granular (33,3%) and bedrock aquifers (66,7%). The Cluster 4 samples are $\text{Na-(HCO}_3\text{-Cl)}$ water type and come from deeper bedrock aquifers (76,2%). These observations indicate that the four clusters are geochemically distinct groups of groundwater samples, which were collected from different hydrogeological contexts, suggesting a relationship between groundwater chemistry and the hydrogeological context.

A Gibbs diagram (Gibbs, 1970) is presented in Figure 21, plotting the TDS concentration as a function of the ratio between Cl and Cl+HCO_3 with the samples labelled according to their respective cluster. Since the TDS concentration increases from Cluster 1 to Cluster 4, the four clusters are easily distinguishable. All the groundwater samples mainly fall in the domain influenced by the geology. The Cluster 1 samples fall closer to rainwater than the samples in the other clusters, which is consistent with the previous observations (Table 10). The groundwater samples of Cluster 1 could thus correspond to low-salinity and recently infiltrated waters in recharge areas (Frape et al., 1984; Gascoyne and Kamineni, 1994). Elevated concentrations in Pb^{2+} and Zn^{2+} for Cluster 1 samples

compared to the three other clusters are unexplained. The Cluster 2 and Cluster 3 samples are more influenced by the water-rock interactions and freshening has affected some of the Cluster 2 samples. These samples could correspond to mixed or intermediate water types from granular and bedrock aquifers (Frape et al., 1984; Rajmohan and Elango, 2004; Subramani et al., 2010). This last observation highlights the possibility of hydraulic connections between the Canadian Shield bedrock and the granular deposits as recently demonstrated by Chesnaux et al. (2012) and Richard et al. (2014). The Cluster 4 samples would therefore correspond to more saline and probably more mature water from bedrock aquifers (Frape et al., 1984; Gascoyne and Kamineni, 1994). These samples can be divided into two subgroups: one subgroup of samples influenced by the water-rock interactions and one subgroup of samples corresponding to mixtures between seawater and water undergoing some freshening (Figure 21). These last samples mainly correspond to Na-Cl groundwater type, which could be the result of the natural evolution of groundwater along its flowpath and corresponding to ancient groundwater (Frape et al., 1984; Gascoyne and Kamineni, 1994). This groundwater type could also result from numerous groundwater salinization processes such as solute diffusion from a marine clay aquitard or saltwater intrusion (Cloutier et al., 2008; Beaudry, 2013; Montcoudiol et al., 2014).

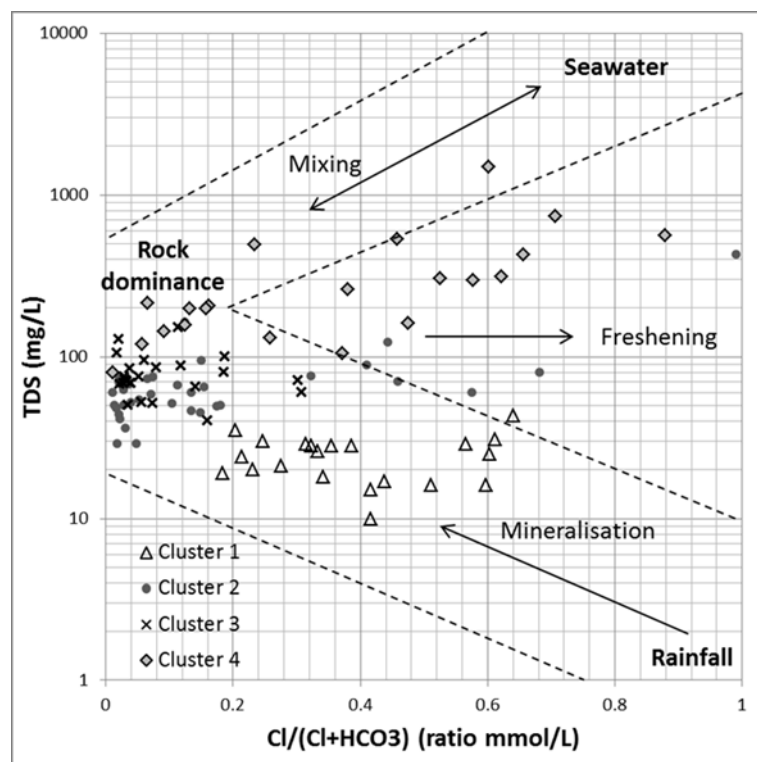
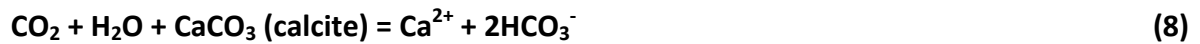
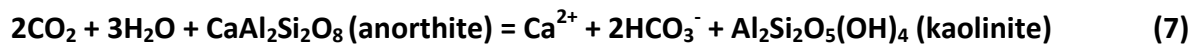


Figure 21: Gibbs diagram plotting the TDS concentration as a function of the ratio between Cl and Cl+HCO₃ with the samples labelled according to their respective clusters. The main processes affecting each cluster of groundwater samples are determined according to the Cl and HCO₃ ratio.

Figure 22a shows HCO₃⁻ and Ca²⁺ enrichment from Cluster 1 to Cluster 4 by plotting HCO₃⁻ concentration versus Ca²⁺ concentration with the groundwater samples labelled according to their respective clusters. Cluster 1 samples are characterized by the lowest HCO₃⁻ and Ca²⁺ concentrations. Cluster 2, Cluster 3 and Cluster 4 samples are characterized by enrichment in Ca²⁺ and HCO₃⁻. The distribution of the Cluster 2 and Cluster 3 samples follows the theoretical line of calcite and anorthite dissolution (Montcoudiol et al., 2014). Ca-rich mineral dissolution can thus be proposed as the primary process of Ca²⁺ and HCO₃⁻ enrichment for Cluster 2 and Cluster 3 samples (Rajmohan and Elango, 2004; Subramani et

al., 2010; Montcoudiol et al., 2014). The weathering of Ca-rich silicates and the calcite dissolution (Equations 7 and 8; Appelo and Postma, 2005) are presented as a consistent process of Ca^{2+} and HCO_3^- enrichment of the groundwater, since the basement of the study area is made up of charnockitic gneiss, granite and anorthosite, but also limestone in the area surrounding the meteor crater (Lemieux et al., 2003).



These chemical reactions (Equations 7 and 8) are consistent with the RFA results which show a high loading for silica on the third factor, further suggesting the importance of silicate weathering. This is also consistent with the Cluster 2 and Cluster 3 samples influenced by the water-rock interactions based on the Gibbs diagrams. In this study, the dissolution of anorthite is presented as the primary process of Ca^{2+} and HCO_3^- enrichment because this silicate mineral is easily dissolved (Montcoudiol et al., 2014). In figure 22b, most of the groundwater samples plot above the $[\text{Ca}^{2+}] = 2 [\text{Mg}^{2+}]$ line, indicating that silicate weathering dominates over carbonate dissolution (Rajmohan and Elango, 2004). However, some of the Cluster 3 and Cluster 4 samples plot below this line, indicating that the dissolution of calcite could also be a process of Ca^{2+} and HCO_3^- enrichment for some of these cluster samples (Rajmohan and Elango, 2004; Subramani et al., 2010; Montcoudiol et al., 2014).

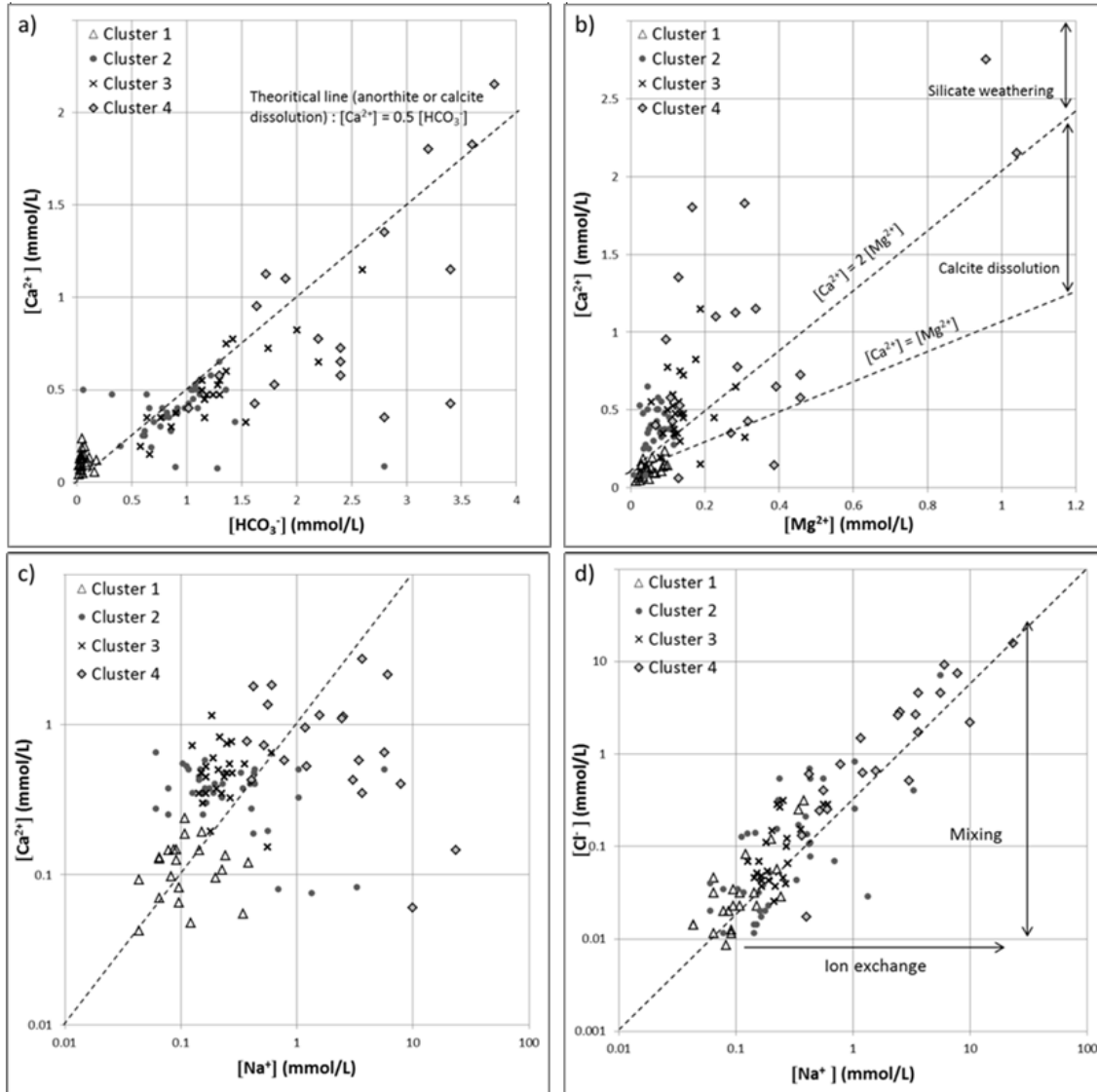


Figure 22: Plot of HCO_3^- concentration versus Ca^{2+} concentration (a), Mg^{2+} concentration versus Ca^{2+} concentration (b), Na^+ concentration versus Ca^{2+} concentration (c) and Na^+ concentration versus Cl^- concentration (d), with the groundwater samples labelled according to their respective clusters. The linear relationship between Ca^{2+} and HCO_3^- (a) and the comparison between Ca^{2+} and Mg^{2+} (b) are evidence of Ca-silicate weathering and calcite dissolution. Indications of Ca^{2+}/Na^+ ion exchange are provided by a decrease in Ca^{2+} concentration (c) or to constant Cl^- concentrations and enrichment in Na^+ (d) mainly for the Cluster 2 and Cluster 4 samples compared to the other samples. Enrichment in Cl^- and constant Na^+ concentrations suggest a mixing process (d).

In Figure 22c, the samples from Cluster 1 to Cluster 4 mainly show an enrichment in Ca^{2+} and Na^+ concentrations which could be explained by silicate weathering (not only Ca-rich minerals) and calcite dissolution (Montcoudiol et al., 2014). Some of the Cluster 2 and Cluster 4 samples show high Na^+ concentrations associated with a lower Ca^{2+} concentration than the other samples. These samples appear to be mixtures influenced by ion exchange (Figure 22d). The process of ion exchange is known to explain the deficit of calcium versus sodium in groundwater (Appelo and Postma, 2005). Based on the RFA results (Figure 19), these samples are characterized by negative scores for hardness (Factor 1) in contrast to positive scores for salinity (Factor 2) which is consistent with the occurrence of ion exchange. The Cluster 1, Cluster 3 and Cluster 4 samples mainly follow the seawater dilution line but the Cluster 2 samples are more randomly distributed reflecting significant ion exchange and mixing (Figure 22d). The shape of the Stiff diagram for Cluster 4 samples is characterized by higher Na concentrations (Figure 18). This could be explained by groundwater Na-enrichment (Cloutier et al., 2008; Walter, 2010; Montcoudiol et al., 2014) related to cation exchange of Na^+ by Ca^{2+} according to equation 9 (Gascoyne and Kamineni, 1994):



The Cluster 2 samples are thus influenced by Ca-rich silicate weathering, ion exchange and mixing while the Cluster 3 samples appear to be more affected by Ca-rich silicate weathering and calcite dissolution.

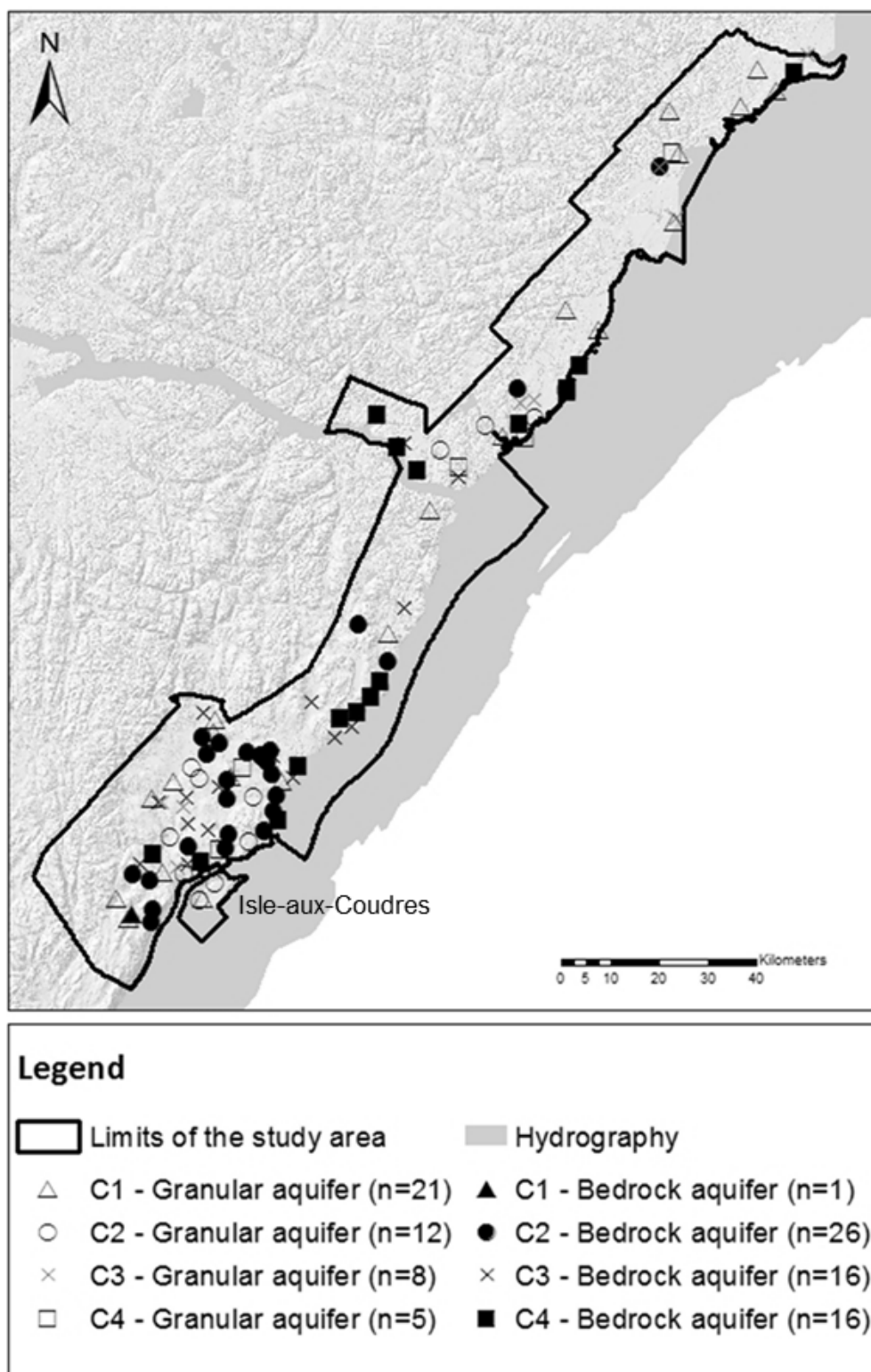


Figure 23: Regional distribution of the 105 groundwater samples with the samples labelled according to their respective clusters and the geological context. C1: Cluster 1; C2: Cluster 2; C3: Cluster 3 and C4: Cluster 4.

The geographical location of the clusters is presented in Figure 23. The Cluster 2 samples collected from granular aquifers are located in the Haute-Côte-Nord, and on the island Isle-aux-Coudres, whereas the samples from bedrock aquifers are mainly located in the Charlevoix subregion, in the area surrounding the meteor crater. A similar observation can be made regarding the Cluster 3 samples: the samples from granular aquifers are located in the Haute-Côte-Nord and the samples from bedrock aquifers are mainly located in the Charlevoix subregion. Since the Cluster 4 samples are located along the St. Lawrence River and the Saguenay coast where glaciomarine silty-sands and clays were deposited during the Goldthwait Sea episode 14,000 BP (Cousineau et al., 2014), solute diffusion from marine clay or saltwater intrusion can also be proposed as processes of groundwater salinization (Cloutier et al., 2008; Beaudry, 2013; Montcoudiol et al., 2014). A first Cluster 4 subgroup is thus composed of groundwater influenced by Ca-rich silicate weathering and calcite dissolution while a second Cluster 4 subgroup is composed of a mixture between seawater and water undergoing some freshening influenced by ion exchange. Higher concentrations of Sr^{2+} , Ba^{2+} , B^{3+} , Mn^{2+} , Mo^{2+} , and F^- in the Cluster 4 samples suggest a more intensive alteration of the bedrock minerals.

Finally, Figure 24 presents a plot of the scores for the first two factors, hardness and salinity, with the samples labelled according to their respective cluster. This plot allows a good visualization of the various groundwater types found in the region of Charlevoix and Haute-Côte-Nord, as well as insight into the geochemical processes

responsible for these variations. The four clusters can be classified into plausible levels of groundwater evolution in the Charlevoix and Haute-Côte-Nord region. Cluster 1 represents low-salinity Ca-HCO_3 groundwater that corresponds to recently infiltrated water from surface granular aquifers in recharge areas. Cluster 4 $\text{Na-(HCO}_3\text{-Cl)}$ groundwater is more saline and corresponds to more evolved groundwater. This groundwater plausibly originates from confined bedrock aquifers in discharge areas, since the Cluster 4 samples are distributed along the St. Lawrence River, where glaciomarine and marine sediments were deposited, forming an aquitard. Hardness (Factor 1) and salinity (Factor 2) have a strong positive influence on more saline groundwater samples from fractured rock aquifers of Cluster 4. On the contrary, these two factors have a negative influence on poorly mineralized waters from granular aquifers of Cluster 1. As mentioned previously, hardness (Factor 1) could be associated with the weathering of anorthite or with the dissolution of calcite of the silicate bedrock, but also with the groundwater recharge process. Salinity (Factor 2) could be associated with Na^+ enrichment processes such as $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ ion exchange and with numerous processes of groundwater salinization such as solute diffusion from marine clay aquitards or saltwater intrusion (Cloutier et al., 2008; Beaudry, 2013; Montcoudiol et al., 2014). The Cluster 2 and Cluster 3 intermediate or mixed groundwater samples are less strongly influenced by the two first factors than the other cluster samples. The Cluster 2 and Cluster 3 (Ca-Na)-HCO_3 groundwaters could correspond to mixed or intermediate groundwater between Cluster 1 and Cluster 4 from possibly interconnected granular and bedrock aquifers

(Chesnaux et al., 2012; Richard et al., 2014). The Cluster 3 samples are more influenced by Factor 3 (Si^{4+}). This third factor could also be associated with silicate weathering, since the study area is underlain by silicate rocks, as mentioned previously. This is consistent with the Cluster 3 samples having the highest concentrations in Si^{4+} of all clusters. The fact that the hydrogeochemical evolution of groundwater can be represented in the plane of Factors 1 and 2 confirms the importance of these two factors defined as the « hardness » and the « salinity » in the hydrogeochemistry of the Charlevoix/Haute-Côte-Nord aquifer system.

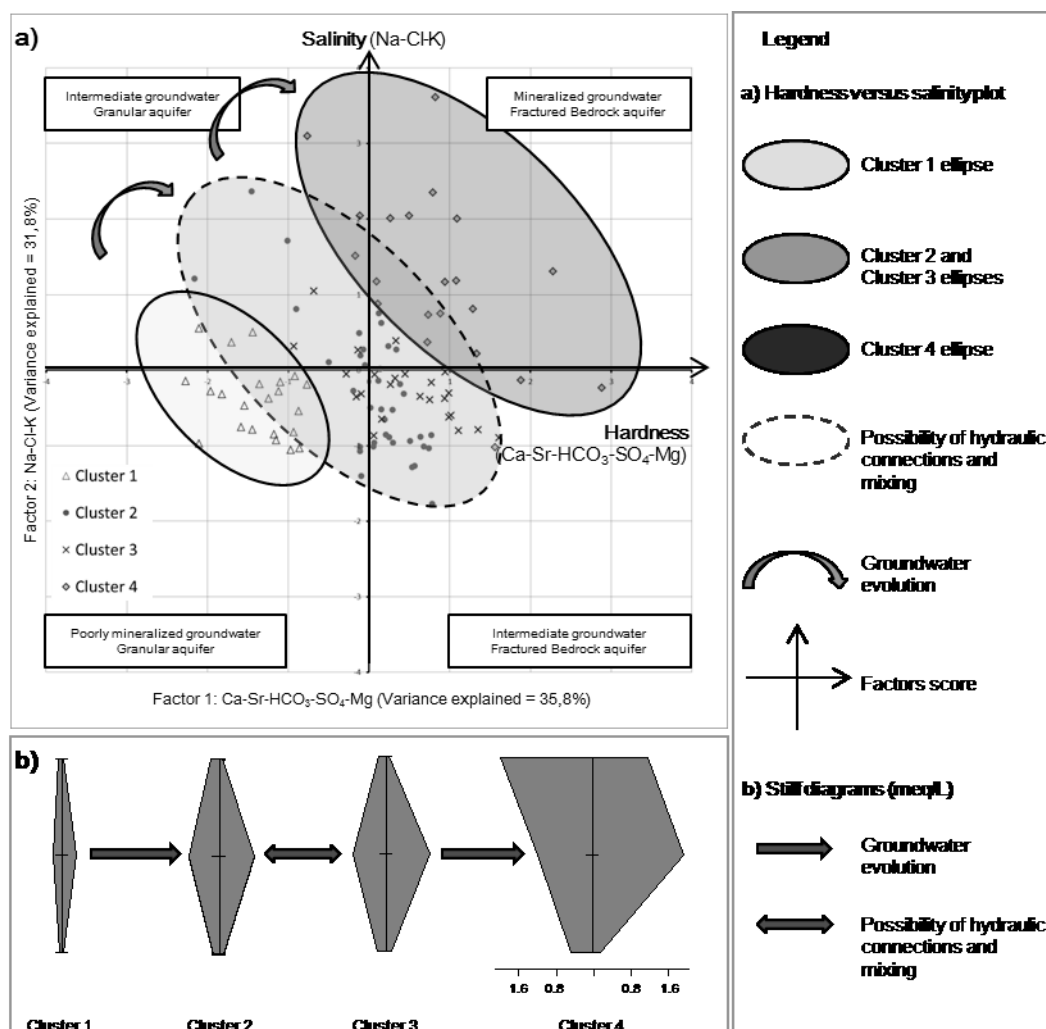


Figure 24: Evolution of groundwater hydrogeochemistry. Plot of the factor scores for Factor 1 and Factor 2 with the samples labelled according to their respective clusters (a), and Still diagrams showing the relationship between the clusters and the groundwater groups' evolution (b). Groundwater of Cluster 1 corresponds to recharge groundwaters and evolves along its flow path into Cluster 2 and 3 affected by possible hydraulic connections. Cluster 2 and Cluster 3 groundwaters then evolve into Cluster 4 groundwaters present in discharge areas.

4.8. Conclusion

The groundwater chemistry of the Charlevoix/Haute-Côte-Nord region was studied as part of a regional hydrogeological characterization project. Groundwater samples were collected at 113 sites distributed over the whole study area, either in the bedrock (60 sites) or in the surficial deposits (53 sites). An ion-balance calculation has led to the selection of 105 samples for the analysis.

The analysis of the stable isotopes $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ suggests that sampled groundwater has a common origin: recharge waters in a temperate to cold climate. This shows that there is mixing between seawater and meteoric water. The Hierarchical Cluster Analysis allowed the sorting of the 105 samples into four clusters and to define a spatial geochemical zonation of the aquifer system. The four clusters are geochemically distinct groups of groundwater samples, and there appears to be a relationship between the groundwater clusters and the hydrogeological context. The R-mode Factor Analysis allowed the extraction of nine factors. The three first factors account for 81% of the total variance in the dataset. Factor 1 explains 35,9 % of the variance and is characterized by highly positive loadings in Ca^{2+} , Sr^{2+} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , and Mg^{2+} . Factor 2 explains 31,8 % of the variance and is characterized by highly positive loadings in Na^+ , Cl^- and K^+ . Factor 1 and Factor 2 were defined as “hardness” and “salinity” factors, respectively. Hardness (Factor 1) could be associated with the weathering of Ca-rich silicates or the dissolution of calcite contained in the silicate bedrock. Salinity (Factor 2) could be associated with $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ ion exchange and with numerous processes of groundwater salinization such as solute diffusion from marine clay aquitards or saltwater intrusion. Factor 3 explains 13,3 % of the variance and is characterized by a

very highly positive loading in Si^{4+} and could also be associated with the Ca-rich silicate weathering.

The integration of HCA, RFA and graphical analysis results allowed the classification of the four clusters into plausible levels of groundwater evolution in the Charlevoix and Haute-Côte-Nord region. Cluster 1 low-salinity Ca-HCO_3 groundwater corresponds to recently infiltrated water coming from surface granular aquifers in recharge areas. Cluster 4 $\text{Na-(HCO}_3\text{-Cl)}$ groundwater is more saline and corresponds to more evolved groundwater. This groundwater plausibly comes from confined bedrock aquifers in discharge areas. Cluster 2 and Cluster 3 $(\text{Ca-Na})\text{-HCO}_3$ groundwater could correspond to mixed or intermediate groundwater between Cluster 1 and Cluster 4, from possibly interconnected granular and bedrock aquifers.

This study identified the main processes affecting the hydrogeochemical evolution of groundwater in the CHCN region as the following: groundwater recharge, water-rock interactions, ion exchange, solute diffusion from marine clay aquitards or saltwater intrusion, but also hydraulic connections between the Canadian Shield and the granular deposits.

These results are consistent with other studies carried out in other regions of the Canadian Shield, where geological and hydrogeological characteristics and geological history, including the latest glaciation and sea water invasion, were found to be the primary factors influencing the evolution of groundwater geochemistry (Cloutier et al., (2008); Beaudry, 2013 and Montcoudiol et al., 2014). However, a better knowledge of the hydrogeological conditions would allow a better characterization of groundwater chemistry in relation to the hydrogeological context and a better

identification of the geochemical processes influencing the evolution of groundwater chemistry. Further investigations, including more detailed studies of the lithology of the stratigraphic units of the CHCN aquifer system and the interpretation of pumping tests in order to identify hydraulic connections, could support the relationships between groundwater chemistry and the hydrogeological context discussed in this study. A local investigation and a greater amount of geochemical and hydrogeological data could allow a mapping of groundwater recharge areas.

Acknowledgements

This project was funded by the Programme d'acquisition de connaissances sur les eaux souterraines of Quebec (PACES), with contribution from the Quebec Ministère du Développement durable, de l'Environnement, de la Faune et des Parcs (MDDEFP), and the three regional municipalities of the CHCN region. The authors would like to acknowledge the contributions to this report from team members of the PACES-CHCN project. The work of all students involved in the project as field assistants, and the collaboration of the population of the CHCN region were also greatly appreciated.

References

- Appelo C.A.J., Podisma D., 2005. Geochemistry, groundwater and pollution, Second ed. Balkema, Leiden, The Netherlands. 668p.
- Beaudry, C., 2013. Hydrogéochimie de l'aquifère rocheux régional en Montérégie-est, Québec, Master dissertation. INRS. 193p.
- CERM-PACES, 2013. Résultats du programme d'acquisition de connaissance sur les eaux souterraines du Saguenay - Lac Saint Jean. Centre d'études sur les ressources minérales, Université du Québec à Chicoutimi. 332p.
- Chen, K., Jiao, J. J., Huang, J., Huang, R., 2007. Multivariate statistical evaluation of trace elements in groundwater in a coastal area in Shenzhen, China. *Environmental Pollution*. 147 (3), 771-780.
- Chesnaux, R., Lambert, M., Walter, J., Fillastre, U., Hay, M., Rouleau, A., Daigneault, R., Moisan, A., Germaneau, D., 2011. Building a geodatabase for mapping hydrogeological features and 3D modeling of groundwater systems: Application to the Saguenay–Lac-St.-Jean region, Canada. *Computers & Geosciences*. 37 (11), 1870-1882.
- Chesnaux, R., Rafini, S., Elliott, A.P., 2012. A numerical investigation to illustrate the consequences of hydraulic connections between granular and fractured-rock aquifers. *Hydrogeology Journal*. 20 (8), 1669-1680.
- Cloutier, V., Lefebvre, R., Therrien, R., Savard, M. M., 2008. Multivariate statistical analysis of geochemical data as indicative of the hydrogeochemical evolution of groundwater in a sedimentary rock aquifer system. *Journal of Hydrology*. 353 (3-4), 294-313.
- Cousineau, P. A., Poirier, B., Brouard, E., El Amrani, M., Roy, D. W., Walter, J., Lambert, M., Lajeunesse, P., 2014. Rapport Final sur les travaux de cartographie des formations superficielles réalisés dans les territoires municipalisés de la Haute-Côte-Nord et de Charlevoix (Québec) entre 2012 et 2014. Report to the Ministère des Ressources Naturelles, April 2014. 103p.
- Craig, H., 1961. Isotopic variations in meteoric waters. *Science*, 133, 1702-1703.
- Davis, J.C., 1986. Statistics and Data analysis in Geology. John Wiley and Sons Inc., New York. 646p.
- Durov, S. A., 1948. Klassifikatsia prirodnikh vod i graficheskoe izobrazhenie ikh sostava. *Doklady Akademii Nauk SSSR*. 59 (1), 87-90.

- Farnham, I. M., Johannesson, K. H., Singh, A. K., Hodge, V. F., Stetzenbach, K. J., 2003. Factor analytical approaches for evaluating groundwater trace element chemistry data. *Analytica Chimica Acta*. 490 (1-2), 123-138.
- Frape, S. K., Fritz, P., McNutt, R. H., 1984. Water-rock interaction and chemistry of groundwaters from the Canadian Shield. *Geochimica and cosmochimica acta*. 48, 1617-1627.
- Gascoyne, M., Kamineni, D. C., 1994. The hydrochemistry of fractured plutonic rocks in the Canadian Shield. *Applied Hydrogeology*. 2, 43-49.
- Gibbs, R. J., 1970. Mechanisms controlling world water chemistry. *Science*. 170 (3962), 1088-1090.
- Güler, C., Thyne, G., McCray, J., Turner, K., 2002. Evaluation of graphical and multivariate statistical methods for classification of water chemistry data. *Hydrogeology Journal*. 10 (4), 455-474.
- Güler, C., Thyne, G., 2004. Hydrologic and geologic factors controlling surface and groundwater chemistry in Indian Wells-Owens Valley area, southeastern California, USA. *Journal of Hydrology*. 285 (1-4), 177-198.
- Lambrakis, N., Antonakos, A., Panagopoulos, G., 2004. The use of multicomponent statistical analysis in hydrogeological environmental research. *Water Ressources*. 38 (7), 1862-1872.
- Lemieux, Y., Tremblay, A., Lavoie, D., 2000. Stratigraphy and structure of the St. Lawrence Lowland in the Charlevoix area, Quebec: relationships to the impact cratering. Geological Survey of Canada report, Current research 2000-D2. 9 p.
- Lemieux, Y., Tremblay, A., Lavoie, D., 2003. Structural analysis of supracrustal faults in the Charlevoix area, Quebec: relation to impact cratering and the St-Laurent fault system. *Canadian Journal of Earth Sciences*. 40 (2), 221-235.
- Melloul, A., Collin, M., 1992. The 'principal components' statistical method as a complementary approach to geochemical methods in water quality factor identification; application to the Coastal Plain aquifer of Israel. *Journal of Hydrology*. 140, 49-73.
- Montcoudiol, N., Molson, J., Lemieux, J. M., 2014. Groundwater geochemistry of the Outaouais Region (Québec, Canada): a regional-scale study. *Hydrogeology Journal*. DOI 10.1007/s10040-014-1190-5.

- Rajmohan, N., Elango, L., 2004. Identification and evolution of hydrogeochemical processes in the groundwater environment in an area of the Palar and Cheyyar River Basins, Southern India. *Environmental Geology*. 46, 47-51.
- Richard, S. K., Chesnaux, R., Rouleau, A., Morin, R., Walter, J., Rafini, S., 2014. Field evidence of hydraulic connections between bedrock aquifers and overlying granular aquifers: examples from the Grenville Province of the Canadian Shield. *Hydrogeology Journal*. 22 (8), 1889-1904.
- Rondot, J., 1968. Nouvel impact météoritique fossile? La structure semi-circulaire de Charlevoix. *Canadian Journal of Earth Sciences*. 5, 1305-1317.
- Rondot, J., 1998. Les brèches d'impact météoritique de Charlevoix. Gouvernement du Québec. Ministère des Ressources naturelles report. 30p.
- Sanford, R. F., Pierson, C. T., Crovelli, R. A., 1993. An objective replacement method for censored geochemical data. *Mathematical Geology*. 25 (1), 59-80.
- Silva-Filho, E. V., Sobral Barcellos, R. G., Emblanch, C., Blavoux, B., Sella, S. M., Daniel, M., Simler, R., Wasserman, J. C., 2009. Groundwater chemical characterization of a Rio de Janeiro coastal aquifer, SE – Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*. 27 (1), 100-108.
- Statsoft, Inc., 2013. STATISTICA (Data Analysis software System), Version 12.
- Stiff, H.A. Jr., 1951. The interpretation of chemical water analysis by means of patterns. *Journal of Petroleum Technology*. 3, 15-17.
- Subramani, T., Rajmohan, N., Elango, L., 2010. Groundwater geochemistry and identification of hydrogeochemical processes in a hard rock region, Southern India. *Environment Monitoring Assessment*. 162 (1-4), 123-137.
- Templ, M., Filzmoser, P., Reimann, C., 2008. Cluster analysis applied to regional geochemical data: Problems and possibilities. *Applied Geochemistry*. 23 (8), 2198-2213.
- Walter, J., 2010. Les eaux souterraines à salinité élevée du Saguenay-Lac Saint-Jean, Origines et incidences, Master dissertation. UQAC. 177p.
- Ward, J. H., 1963. Hierarchical grouping to optimize an objective function. *Journal of the American statistical association*. 69, 236-244.
- Waterloo Hydrogeologic, Inc., 2005. AQUACHEM (Management Software for Water Quality and Groundwater Sampling Data), Version 5.0.
- Yidana, S. M., 2010. Groundwater classification using multivariate statistical methods:

Southern Ghana. Journal of African Earth Sciences. 57 (5), 455-469.

Gouvernement du Québec, 2015. Programme d'acquisition des connaissances sur les eaux souterraines, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques. Available at :

http://www.mddelcc.gouv.qc.ca/eau/souterraines/programmes/fiches/Fiches-PACES_charlevoix.pdf

Gouvernement du Québec, 2015. Portail Québec, Géographie et Climat. Consulté le 9 avril 2015. Disponible en ligne :

<http://www.gouv.qc.ca/fr/LeQuebec/Pages/G%C3%A9ographie.aspx#geologie>

CHAPITRE V

MODÉLISATION NUMÉRIQUE DE L'ÉCOULEMENT DE L'EAU SOUTERRAINE

Ce chapitre présente l'élaboration de la modélisation numérique de l'écoulement des eaux souterraines pour un bassin versant particulier de la zone d'étude ainsi que les résultats et leur interprétation. Les données ayant servi à construire le modèle hydrostratigraphique ont été préparées avec le logiciel *ArcGIS* et le modèle numérique d'écoulement a été réalisé avec le logiciel *Feflow* 6.0 (DHI-WASY GmbH., 2010).

5.1. Caractérisation du bassin versant étudié

Le choix du bassin versant à modéliser se fait sur la base de plusieurs critères définis de manière à élaborer un modèle conceptuel relativement simple mais proche de la réalité. La localisation géographique, la taille et l'information disponible concernant l'hydrostratigraphie du bassin versant ainsi que la présence de puits de pompage domestiques et municipaux, à partir desquels le niveau piézométrique de l'eau souterraine

peut être mesuré, sont les principaux critères, car une importante quantité de données permet d'obtenir un modèle plus fidèle aux conditions de terrain. La présence de puits échantillonnés dans le cadre du PACES-CHCN est également un critère puisque l'objectif est de mettre en relation l'écoulement de l'eau souterraine et sa géochimie.

Un bassin versant de niveau 1 situé dans la région de Charlevoix a été sélectionné (Figure 25). Ce bassin versant se situe sur le territoire municipal de La Malbaie et présente une superficie de 27,67 km². La topographie varie de 473,5 mètres à 2,7 mètres d'élévation d'ouest en est. On distingue un cours d'eau majeur ramifié, qui se déverse dans le fleuve Saint-Laurent (Figure 26). Le socle rocheux, principalement constitué de gneiss charnockitique et de quartzite, est recouvert par des dépôts de surface quaternaires, soit des dépôts glaciaires (Tc, Tm), fluvioglaciaires (Go, Gx) et glaciomarins (Mga, MGb, MGd) (Figure 26 ; Chapitre II). La recharge des eaux souterraine est évaluée entre 183 et 237 mm/an (Huet et al., article soumis).

Le bassin versant sélectionné compte 58 forages répertoriés dans le système d'informations hydrogéologiques (SIH) ou au Ministère des Transports du Québec (MTQ). La population demeurant dans la partie est du bassin est alimentée en eau potable par les puits de pompage municipaux des secteurs Kane et Joyeuse ; les résidents de la partie ouest du bassin est alimentée en eau potable par des puits de pompage domestiques (Figure 27a). D'après les données récoltées par le SIH, le MTQ et les données récupérées

de rapports hydrogéologiques concernant la recherche en eau souterraine dans les secteurs Kane et Joyeuse, le milieu aquifère rocheux fracturé est le plus exploité (Figure 27a). Le niveau piézométrique de l'eau souterraine a été mesuré à partir de 13 stations installées dans le milieu aquifère rocheux fracturé, soit 11 puits domestiques et 2 puits municipaux (Figure 27b).

L'eau souterraine a été échantillonnée à partir de 6 des 11 puits domestiques dans le cadre du projet PACES-CHCN. D'après les résultats de la caractérisation hydrogéochimique (Chapitre IV), les eaux échantillonnées appartiennent aux grappes 2 et 3 (G2 et G3) et correspondraient à des eaux intermédiaires entre G1 et G4, provenant d'aquifères granulaires et fracturés probablement interconnectés. Les eaux de G2 ont un faciès (Ca-Na)-HCO₃ et sont caractérisées par les concentrations les plus importantes en Cu²⁺ tandis que les eaux de G3 ont un faciès Ca-HCO₃ et sont caractérisées par les concentrations les plus élevées en Si⁴⁺.

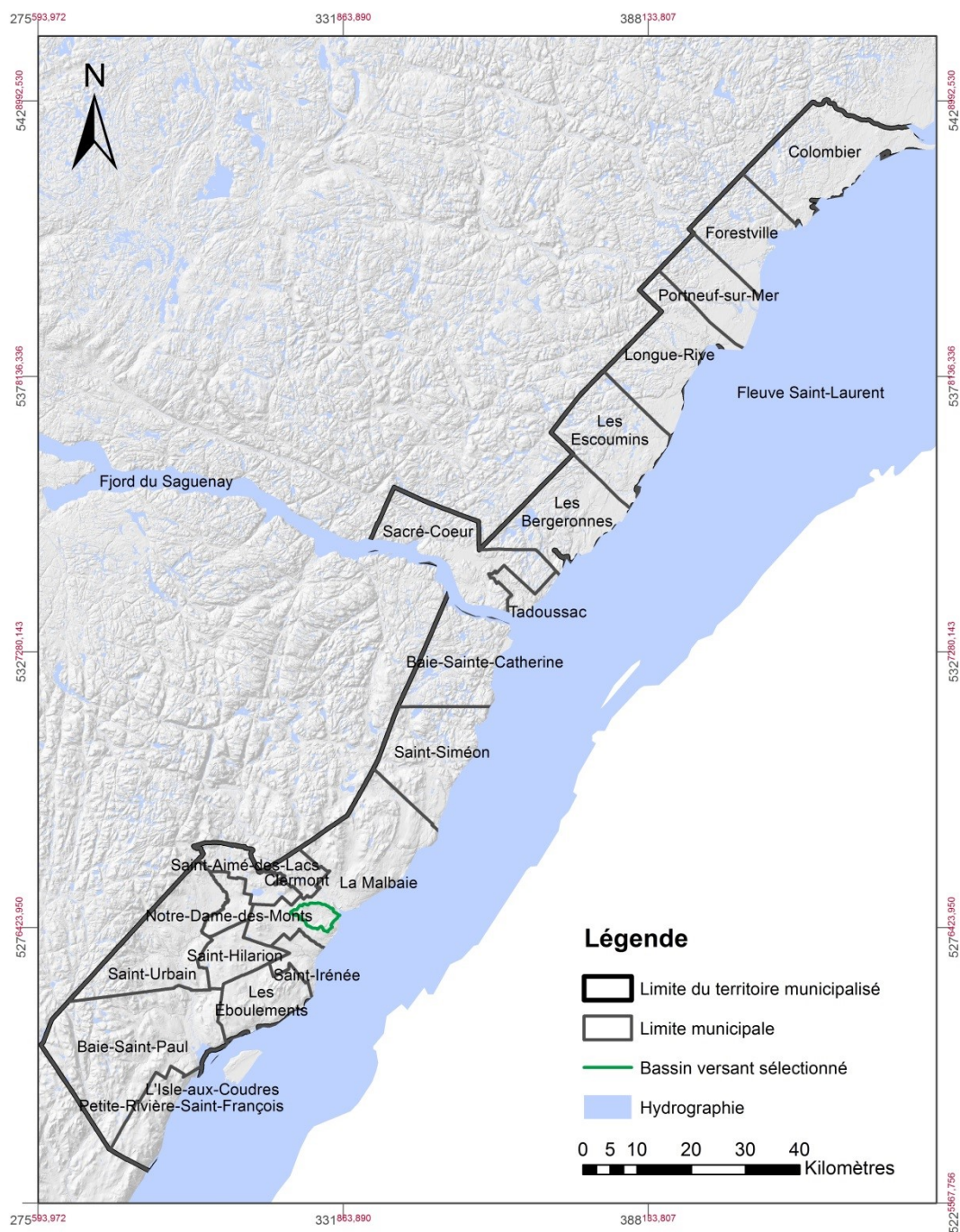


Figure 25: Localisation du bassin versant sélectionné pour la modélisation numérique de l'écoulement de l'eau souterraine.

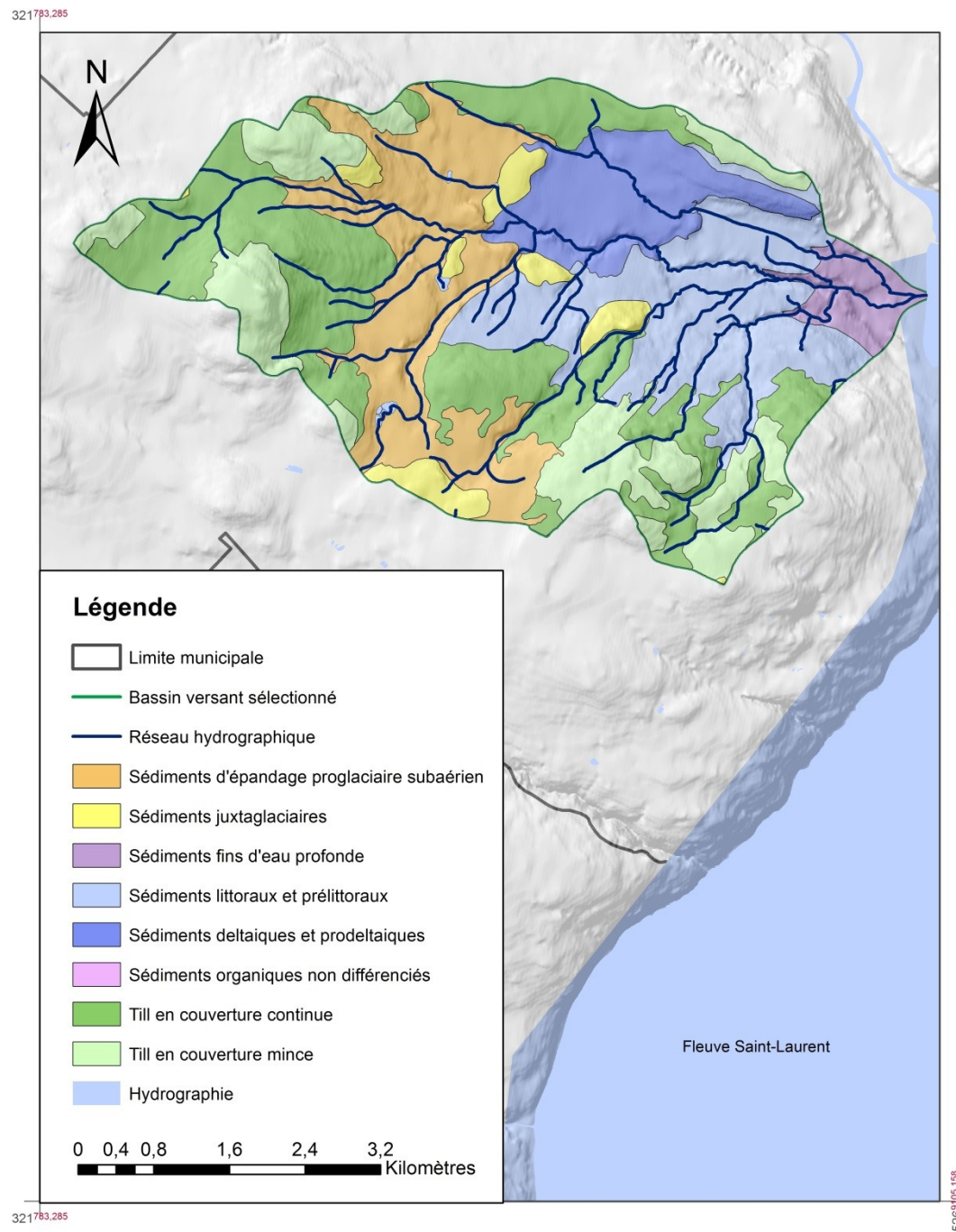


Figure 26: Géologie des dépôts de surface du bassin versant sélectionné

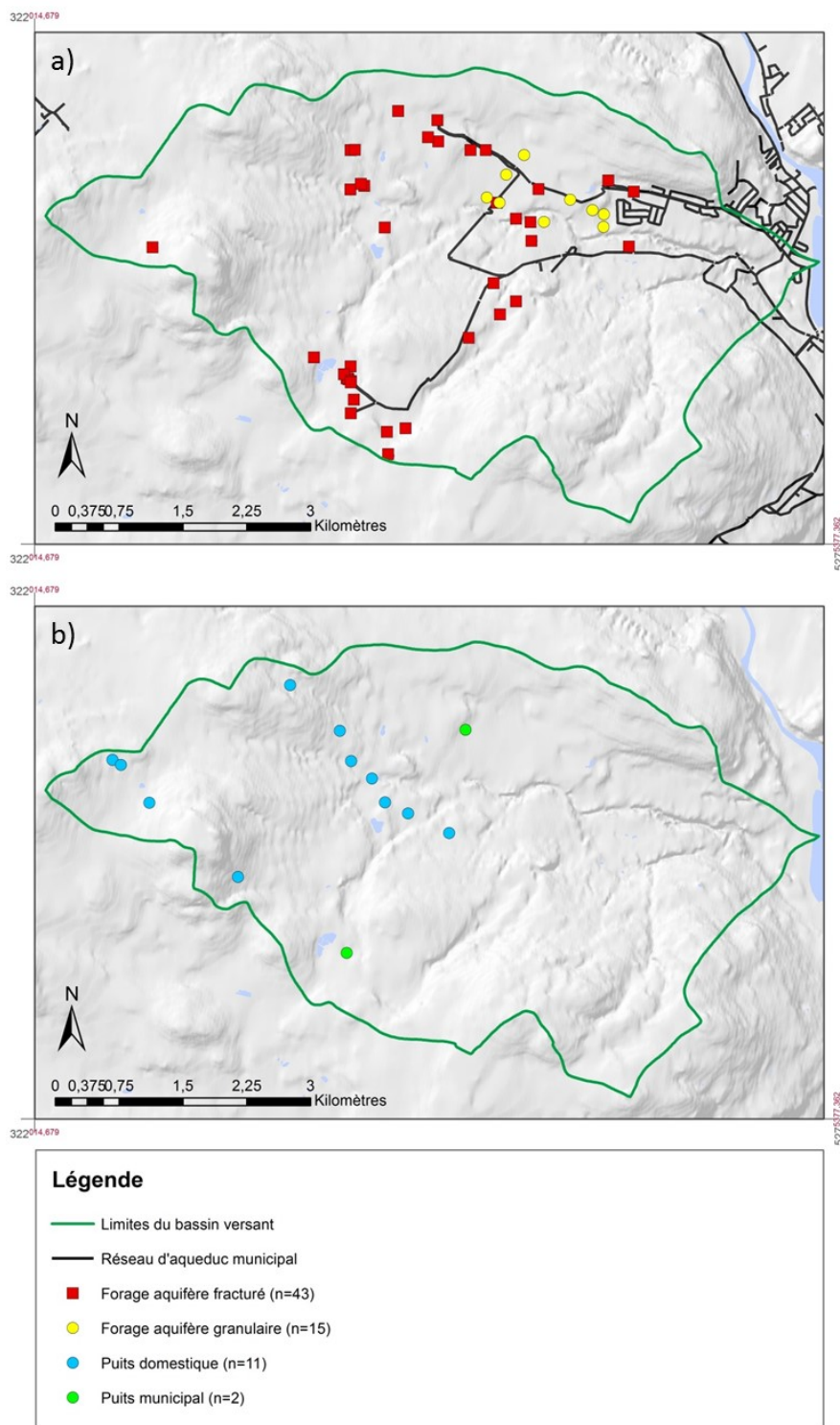


Figure 27: Milieux aquifères exploités pour l'alimentation en eau potable (a) et stations de mesure du niveau piézométrique de l'eau souterraine (b).

5.2. Conception du modèle

5.2.1. Préparation des données géomatiques

Un modèle numérique d'élévation de terrain (MNT en français, *Digital Model Elevation* ou DEM en anglais), d'une précision verticale de 10 mètres est utilisé pour modéliser la topographie. Pour le réseau hydrographique, le MNT correspond à l'élévation des eaux de surface : une correction est nécessaire pour que le MNT corresponde effectivement à la topographie du terrain. Les limites du bassin versant ont été définies comme les limites du modèle, et le MNT a été corrigé et surcreusé au droit du réseau hydrographique préalablement transformé en format matriciel et simplifié : seules les ramifications majeures du cours d'eau sont conservées.

Pour conceptualiser l'hydrostratigraphie du bassin versant étudié, 11 coupes stratigraphiques ont été réalisées à partir des données de forage récoltées par le SIH et le MTQ (Figure 27a), dans le bassin ou à proximité des limites du bassin, et combinées en un diagramme barrière (Figure 28). Les coupes stratigraphiques sont présentées à l'Annexe 5. Cinq principaux horizons stratigraphiques sont identifiés soit: i) un horizon d'argile, ii) un horizon de sable, iii) un horizon de gravier, iv) un horizon de till et v) le socle rocheux fracturé (Figure 29). L'horizon d'argile n'est présent qu'au droit du réseau hydrographique: il est discontinu et ne sera pas conservé. L'extension des horizons de sable, de gravier, de till et du socle rocheux est interpolée par pondération inverse à la distance (PID) à partir

de forages virtuels définis le long des coupes stratigraphiques. L'interpolation par PID est une méthode déterministe permettant de créer une surface continue à partir de données discrètes en calculant la valeur et la proximité des points aux alentours : plus un point est proche, plus sa valeur aura de poids et inversement (Esri, 2013). La valeur de l'élévation interpolée du sommet de chaque horizon est ensuite calculée et extraite.

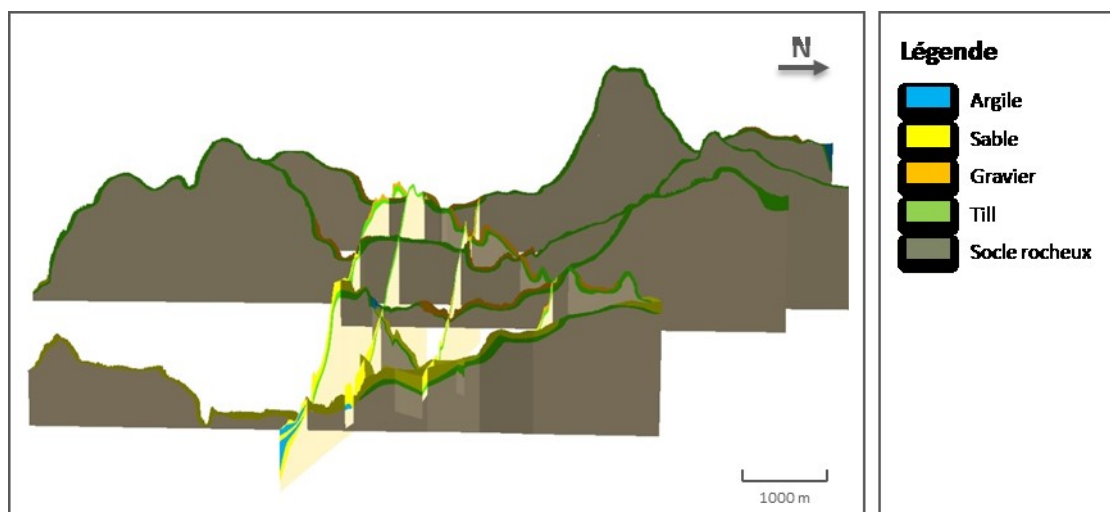


Figure 28: Combinaison des coupes stratigraphiques en un diagramme barrière 3-dimensions

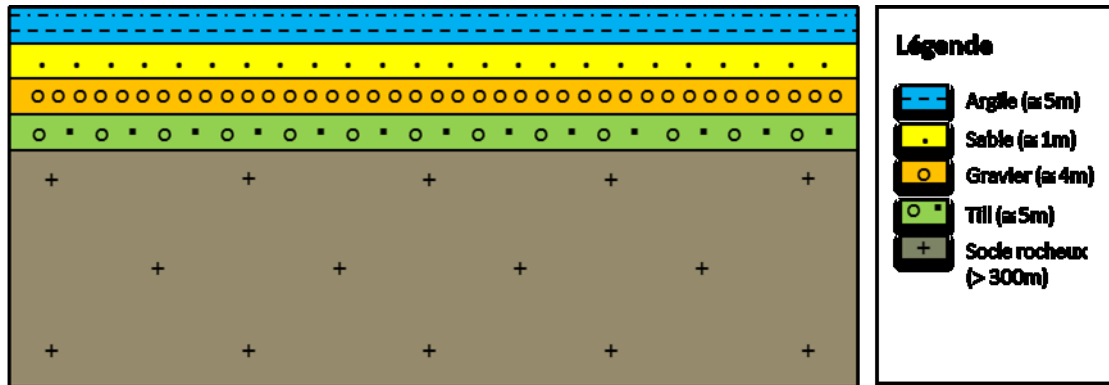


Figure 29: Modèle conceptuel de la stratigraphie du bassin versant étudié en 2-dimensions. Les épaisseurs moyennes sont indiquées dans la légende. La figure n'est pas à l'échelle.

5.2.2. Géométrie du modèle

Le modèle numérique est constitué de 4 horizons subdivisés en 7 couches. Chaque horizon stratigraphique défini correspond à une couche à l'exception du socle rocheux subdivisé en 4 couches afin de discrétiser le modèle. L'élévation de la base du socle rocheux est fixée à -50m. Treize points d'observation correspondant aux 13 stations de mesure du niveau de l'eau souterraine ont été définis. Le maillage défini est constitué de 2 245 663 éléments triangulaires et est affiné autour des points d'observation et des points du réseau hydrographique afin d'améliorer la précision du modèle (Figure 30).

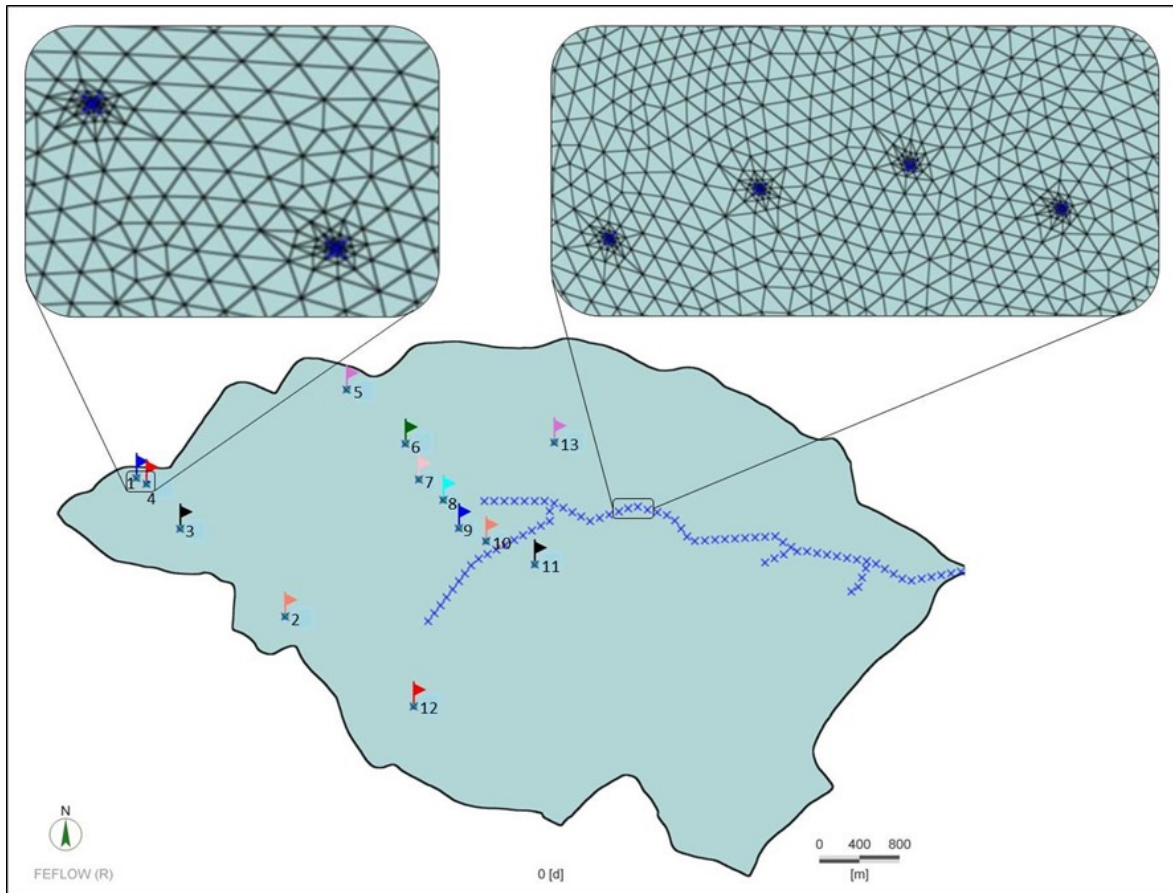


Figure 30: Présentation de la géométrie du modèle et localisation des points d'observations. Le réseau hydrographique est transformé en points. Le maillage à éléments triangulaires et son raffinement autour des points d'observations et du réseau hydrographique est présenté dans les encadrés. Les points d'observation 1, 2, 3, 4, 5, et 7 correspondent à des stations d'échantillonnage de l'eau souterraine du PACES-CHCN.

5.2.3. Conditions limites du modèle et propriétés hydrauliques

Dans ce modèle, la ligne de partage des eaux souterraines correspond à la ligne de partage des eaux de surface, définie par les limites du bassin versant étudié. Une condition de Neumann à flux de fluide nul est donc appliquée aux frontières du modèle (Figure 31).

Une condition de Dirichlet à charge hydraulique constante est appliquée le long du réseau hydrographique et à l'exutoire du bassin (Figure 31). La valeur de la charge hydraulique imposée est déduite de l'élévation non-surcreusée du MNT, qui correspond à l'élévation des eaux de surface au droit du réseau hydrographique (section 5.2.1). Le pompage de l'eau souterraine par les puits municipaux et domestiques est négligé.

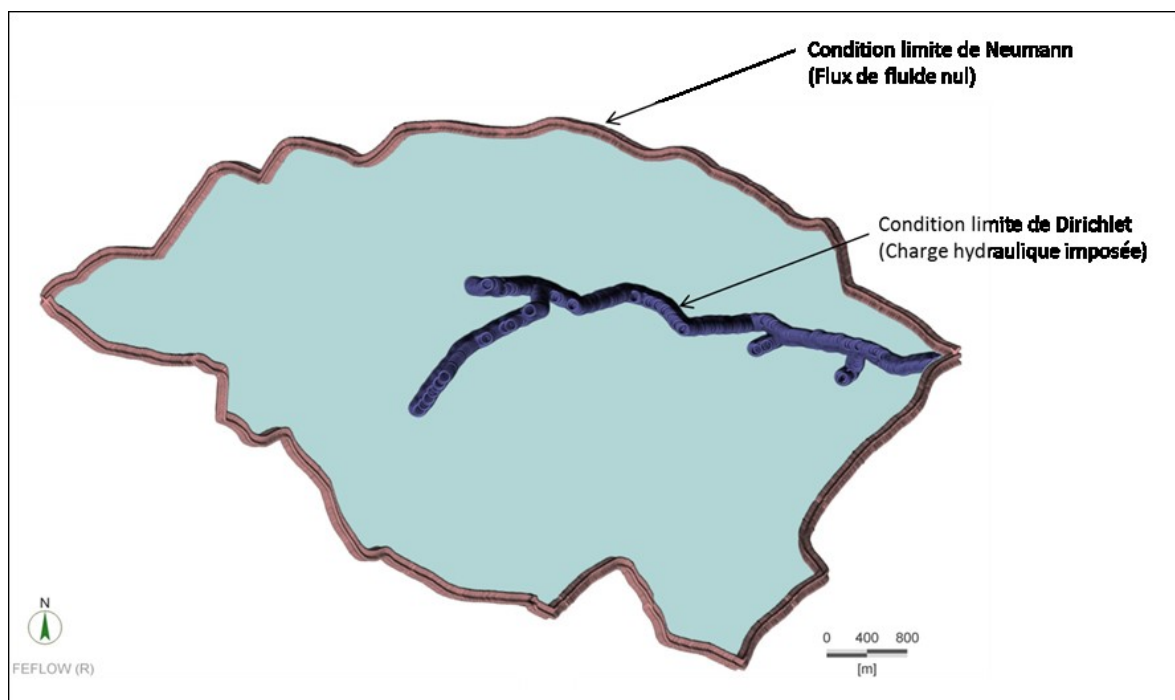


Figure 31: Conditions limites imposées au modèle numérique

La valeur de la conductivité hydraulique du sable, du gravier et du socle rocheux est déduite de l'interprétation d'essais de pompage et d'analyses granulométriques par des entreprises de consultants, ainsi que des bases de données du SIH et du MTQ. Aucune

information n'est disponible concernant la conductivité hydraulique du till : la valeur de la conductivité hydraulique du till est déduite d'après la gamme de conductivité hydraulique établie par Freeze et Cherry (1979). Pour cette étude, la conductivité hydraulique est considérée homogène et isotrope. Le tableau 13 présente les valeurs minimales et maximales de la conductivité hydraulique considérées pour chaque horizon. Pour caler le modèle (5.2.4), différentes valeur de conductivité comprises entre les valeurs minimales et maximales définies (tableau 13) sont testées de façon aléatoire.

Tableau 13 : Valeurs minimale et maximale de la conductivité hydraulique K (m/s) pour chaque horizon

Horizon stratigraphique	K minimale	K maximale
	(m/s)	(m/s)
Sable	6,50E-05	3,60E-04
Gravier	1,40E-03	3,70E-02
Till	1,00E-12	1,00E-09
Socle rocheux	1,50E-08	1,40E-06

5.2.4. Calage du modèle

L'écoulement de l'eau souterraine est simulé en régime permanent, en conditions libres et saturées. Le « phreatic mode » est utilisé (surface libre sans propriété de mouvement) et une contrainte est appliquée de façon à ce que l'élévation du niveau d'eau ne puisse pas atteindre une valeur supérieure à l'élévation de la surface topographique. La

convergence du modèle est déterminée par la valeur de l'erreur calculée par la méthode « Euclidian L2 integral (RMS) norm » (éq. 10) ; la valeur tolérée est fixée à 1.10^{-3} . Pour chaque point d'observation, le niveau d'eau simulé est comparé au niveau d'eau mesuré par le calcul de l'erreur quadratique moyenne ou « Root Mean Square Error » en anglais (RMSE, éq. 11, DHI-WASY Gmbh., 2009).

$$\|e\|_{L2} = \left[\frac{1}{N} \left(\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N |e_i|^2 \right) \right]^2 \quad (10)$$

N : nombre d'éléments vectoriels

ψ_{max} : variable primaire maximale des entités ψ_i normalisées

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} (x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_n^2)} \quad (11)$$

avec x la différence entre le niveau d'eau simulé et le niveau observé, et n le nombre de valeurs observées. Plus le RMSE est faible, plus le modèle est fidèle à la réalité observée et donc plus il est considéré comme étant fiable. Le tableau 14 ci-dessous présente les paramètres hydrauliques, l'erreur calculée et le RMSE du modèle sélectionné pour cette étude. La figure 32 présente les courbes équipotentiels de l'eau souterraine. L'eau

souterraine s'écoule globalement d'ouest en est et se décharge dans le cours d'eau principal.

Tableau 14 : Paramètres du modèle sélectionné

Paramètre	Recharge	K sable	K gravier	K Till	K socle rocheux	Erreur calculée	RMSE
Unité	(mm/an)	(m/s)	(m/s)	(m/s)	(m/s)	(-)	(m)
Valeur	178	6,50E-04	1,40E-03	1,00E-09	1,50E-08	7,64E-03	10,55

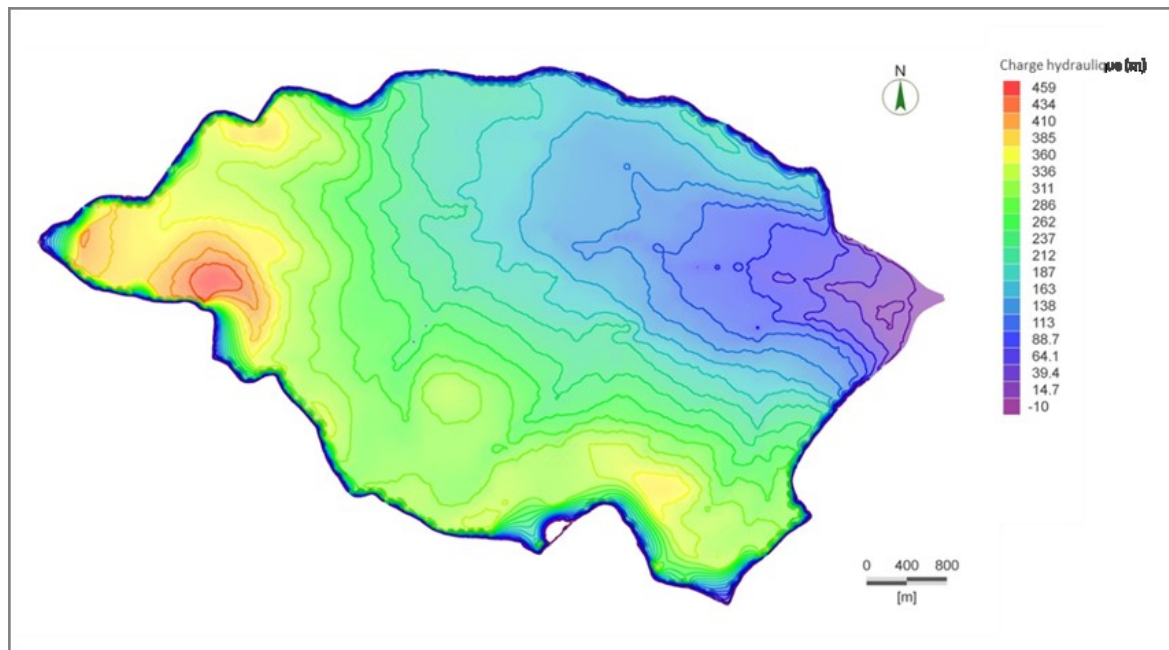


Figure 32: Carte de la charge hydraulique simulée dans le bassin versant étudié

5.3. Traçage inverse de particule

Le traçage inverse de particule est réalisé avec l'outil « Pathlines backward » en régime d'écoulement transitoire en conditions saturées pour six particules sur une période de 1 000 000 d'années avec un pas de temps de 10 ans. Le temps d'écoulement simulé correspond donc au temps d'écoulement dans la zone saturée et néglige le temps d'écoulement dans la zone vadose. Pour chaque particule, le point de départ du traçage se situe au niveau d'un point d'observation correspondant à une station d'échantillonnage (section 5.2.2, Figure 30). La profondeur du point de départ est définie d'après la profondeur du puits échantillonné par rapport au toit du roc. L'âge simulé des particules varie de $2,57 \cdot 10^1$ à $5,78 \cdot 10^4$ années (Tableau 15). On observe une relation entre la profondeur de la particule tracée et l'âge simulé : plus la profondeur est importante plus l'âge simulé est grand (Tableau 15, Figure 33).

Tableau 15 : Âge simulé des particules par traçage inverse

	Particule 1	Particule 2	Particule 3	Particule 4	Particule 5	Particule 6
N° point d'observation (Fig. 30)	1	2	3	4	5	7
Profondeur du puits par rapport au niveau du sol (m)	75	35	75	75	35	50
Profondeur du puits par rapport au toit du roc (m)	67	35	74	70	35	37
Age simulé (jours)	2,11E+08	9,37E+03	2,11E+07	2,11E+07	1,40E+04	3,06E+06
Age simulé (ans)	5,78E+05	2,57E+01	5,78E+04	5,78E+04	3,84E+01	8,38E+03

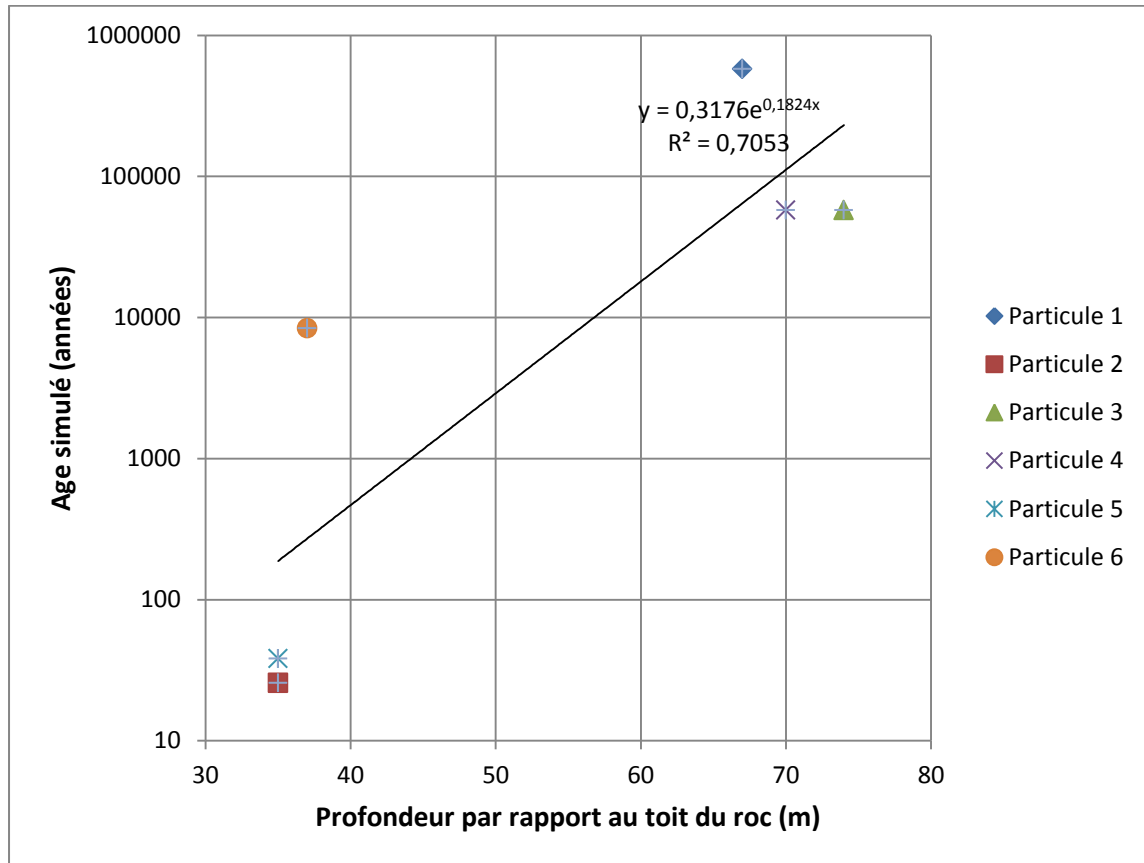


Figure 33: Relation entre l'âge simulé des particules par traçage inverse et la profondeur par rapport au toit du roc.

L'âge des particules tracées augmente de façon exponentielle avec la profondeur (Figure 33) selon l'équation :

$$\hat{Age} \text{ (années)} = 0,3176e^{0,1824profondeur} \quad (12)$$

où la profondeur correspond à la profondeur du puits échantillonné par rapport au toit du roc. D'après Wassenar et al. (2006), et Chesnaux et al. (2011b), cette relation exponentielle

entre la profondeur de la particule tracée et l'âge simulé indiquerait une prédominance de la composante horizontale de l'écoulement sur sa composante verticale. Dans le cas d'une prédominance de la composante verticale d'écoulement la relation entre la profondeur et l'âge simulé serait linéaire (Chesnaux et al., 2011b).

Le tableau 16 indique également une corrélation entre l'âge de la particule et la concentration mesurée en Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Mo^{2+} , Se^{2+} . Les autres paramètres chimiques analysés ne sont pas considérés car aucune relation entre l'âge de la particule, la profondeur et la concentration mesurée n'est observable. La concentration en Cu^{2+} , Pb^{2+} et Zn^{2+} est plus importante pour les particules provenant de zones peu profondes tandis que la concentration en Mo^{2+} et Se^{2+} est plus importante pour les particules provenant de zones plus profondes dans le socle rocheux. Ces observations sont cohérentes avec la caractérisation de la chimie de l'eau souterraine (Chapitre IV). En effet, les eaux de la grappe 1 (G1), correspondent à des eaux récemment infiltrées provenant d'aquifères granulaires peu profonds, et qui sont les plus concentrées en Pb^{2+} et Zn^{2+} ; tandis que les eaux de la grappe (G4), qui correspondent à des eaux plus évoluées provenant d'aquifères fracturés, sont plus concentrées en Ba^{2+} , B^{3+} , Mn^{2+} , Mo^{2+} , N-NH_3 et F^- . Des concentrations plus importantes en Pb^{2+} et Zn^{2+} pour des eaux provenant d'aquifères rocheux fracturés pourraient alors être indicatrices de connexions hydrauliques entre le socle rocheux et les dépôts granulaires. À l'inverse, des concentrations plus importantes en Mo^{2+} et Se^{2+}

pourraient résulter d'un enrichissement des eaux souterraines par interaction intensive entre l'eau et le socle rocheux et pourraient alors être indicatrices d'une évolution vers des eaux souterraines plus matures et géochimiquement plus proches des eaux de G4.

Tableau 16 : Composition chimique de l'eau souterraine échantillonnée au point de départ du traçage inverse des particules

	Particule 1	Particule 2	Particule 3	Particule 4	Particule 5	Particule 6
N° point d'observation (Fig. 30)	1	2	3	4	5	7
N° échantillon	CHCN-081	CHCN-147	CHCN-144	CHCN-080	CHCN-145	CHCN-143
Grappe (Cluster)	2	2	2	2	2	3
Profondeur du puits par rapport au niveau du sol (m)	75	35	75	75	35	50
Profondeur du puits par rapport au toit du roc (m)	67	35	74	70	35	37
Age simulé (ans)	5,78E+05	2,57E+01	5,78E+04	5,78E+04	3,84E+01	8,38E+03
TSD (mg/L)	62	80	45	67	29	72
Cu ²⁺ (mg/L)	0,0026	0,0140	0,0041	0,0014	0,0083	0,0030
Pb ²⁺ (mg/L)	0,000055	0,00049	0,00022	0,000055	0,00015	0,0002
Zn ²⁺ (mg/L)	0,00275	0,026	0,015	0,00275	0,0053	0,0095
Mo ²⁺ (mg/L)	0,0038	0,000275	0,0012	0,0035	0,0009	0,014
Se ²⁺ (mg/L)	0,0019	0,00055	0,00055	0,002	0,00055	0,00055

5.4. Discussion et conclusions des simulations

Le traçage inverse de particule a permis d'obtenir une datation relative de l'eau échantillonnée à partir de 6 stations localisées dans le bassin versant étudié. Il est possible

d'observer une relation entre la profondeur de la particule tracée, le temps d'écoulement dans la zone saturée et l'hydrogéochimie. En effet, l'âge des particules tracées augmente de façon exponentielle avec la profondeur du puits échantillonné. Cette observation suggère une prédominance de composante horizontale de l'écoulement des eaux souterraines sur la composante verticale (Wassenaar et al., 2006 ; Chesnaux et al., 2011b). L'étude de la géochimie de l'eau a permis de mettre en évidence que les eaux plus jeunes et moins profondes sont plus concentrées en Cu^{2+} , Pb^{2+} et Zn^{2+} , tandis que les eaux plus anciennes et plus profondes sont plus concentrées en Mo^{2+} et Se^{2+} . Des concentrations plus importantes en Pb^{2+} et Zn^{2+} pour des eaux provenant d'aquifères rocheux fracturés seraient alors indicatrices de connexions hydrauliques entre le socle rocheux et les dépôts granulaires. À l'inverse, des concentrations plus importantes en Mo^{2+} et Se^{2+} seraient indicatrices d'une évolution vers des eaux souterraines plus matures et géochimiquement plus proches des eaux de G4. Ces observations sont par ailleurs cohérentes avec la caractérisation de la chimie de l'eau souterraine (Chapitre IV) ; les interactions eau-roche et la possibilité de connexions hydrauliques entre le socle rocheux et les dépôts granulaires seraient des facteurs influençant la géochimie de l'eau souterraine. L'âge de l'eau, ou son temps de résidence, serait également un important facteur influençant la géochimie de l'eau souterraine.

Les résultats obtenus sont néanmoins discutables : la valeur du TSD des eaux échantillonnées varie de 29 mg/L à 80 mg/L (Tableau 16), ce qui suggère que les eaux échantillonnées correspondraient à des eaux jeunes (Frape et al., 1984 ; Gascoyne et Kamineni, 1994 ; Walter, 2010), tandis que l'âge simulé varie de $2,57.10^1$ à $5,78.10^4$ années (Tableau 15). La construction d'un modèle numérique d'écoulement de l'eau souterraine requiert la simplification de nombreux paramètres (stratigraphie, hydrographie, paramètres hydrauliques...) et implique la sélection parfois subjective de plusieurs autres paramètres (discrétisation spatiale et temporelle, choix des conditions aux limites du modèle, application de contraintes...), ce qui limite la fiabilité du modèle et des résultats simulés obtenus. Pour ce projet, l'interprétation des résultats obtenus est donc également discutable mais confirme qu'une modélisation numérique de l'écoulement de l'eau souterraine pourrait permettre d'investiguer l'évolution spatio-temporelle de l'eau dans le système hydrodynamique souterrain en relation avec ses caractéristiques géochimiques afin de mieux comprendre la chimie de l'eau souterraine en fonction de son cheminement. Une meilleure connaissance des conditions de terrain et des paramètres hydrauliques permettrait l'élaboration d'un modèle plus fiable. Des données de datation de l'eau souterraine permettraient également de contraindre le modèle.

CHAPITRE VI

SYNTHÈSE ET CONCLUSIONS

L'objectif de ce projet de maîtrise était de mettre en évidence la relation entre le contexte hydrogéologique et la géochimie de l'eau souterraine dans les régions de Charlevoix et de la Haute-Côte-Nord. Ce projet s'insère dans le cadre du Programme d'acquisition des connaissances sur les eaux souterraines dans les régions Charlevoix/Haute-Côte-Nord (PACES-CHCN), démarré en mars 2012 et coordonné par le Centre d'étude sur les ressources minérales de l'Université de Québec à Chicoutimi (UQAC). Aucune caractérisation hydrogéologique régionale n'avait encore été réalisée sur ce territoire et la mise en place du projet PACES a permis de créer et d'avoir accès à d'importantes banques de données géochimiques, géophysiques ou encore géologiques.

La collecte des données hydrogéochimiques a été réalisée dans le cadre des campagnes d'échantillonnage planifiées par le PACES-CHCN au cours des étés 2013 et 2014. Au total, 114 stations ont été visitées et 147 échantillons ont été récoltés, selon le protocole officiel de prélèvement d'échantillons d'eau souterraine mis en place pour

l'ensemble des projets PACES au Québec. Ce protocole a nécessité le prélèvement d'un échantillon blanc et de 13 échantillons duplicatas ; de plus, 19 stations ont été échantillonnées deux fois. Les échantillons ont été analysés par le laboratoire agréé Maxxam pour un total de 39 paramètres chimiques (métaux dissous, anions, cations, nutriments) et par le laboratoire de géochimie isotopique G.G. Hatch de l'université d'Ottawa pour les isotopes stables de l'hydrogène (^2H) et de l'oxygène (^{18}O).

La caractérisation hydrogéochimique a été réalisée à partir d'une combinaison de méthodes d'analyse graphique et de méthodes d'analyse statistique multivariée avec les logiciels *Microsoft Excel* 2010, *Aquachem* 5.0 (Waterloo Hydrogeologic, 2005) et *Statistica* 12.0 (Statsoft Inc., 2013).

Le diagramme de Durov a permis de classer les 105 échantillons sélectionnés selon leur faciès chimique : Ca-HCO_3 ($n=80$), Na-HCO_3 ($n=13$), Na-Cl ($n=11$) and Ca-Cl ($n=1$). Les analyses en isotopes stables $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ suggèrent une origine commune des eaux échantillonnées soit une eau de recharge en climat tempéré à froid. L'analyse hiérarchique en grappes (AHG) a permis de classer les échantillons en quatre grappes géochimiquement distinctes et de définir une zonation spatiale du système aquifère. Les échantillons de la grappe 1 (G1 ; $n=22$) ont un faciès Ca-HCO_3 et sont caractérisés par les concentrations plus élevées en Pb^{2+} , Zn^{2+} et en oxygène dissous, ainsi que par un faible total des solides dissous (TSD). Les échantillons de la grappe 2 (G2 ; $n=38$) et de la grappe

3 (G3 ; n=24) sont les plus géochimiquement semblables. Néanmoins, les échantillons de G2 ont un faciès (Ca-Na)-HCO₃ et sont caractérisés par les concentrations les plus importantes en Cu²⁺, tandis que les échantillons de G3 ont un faciès Ca-HCO₃ et sont caractérisés par les concentrations les plus élevées en Si⁴⁺. Les échantillons de la grappe 4 (G4 ; n=21) ont un faciès Na-(HCO₃-Cl) et sont caractérisés par les concentrations les plus élevées en Ba²⁺, B³⁺, Mn²⁺, Mo²⁺, N-NH₃ et F⁻, et par un TSD aussi élevé. 95% des échantillons de G1 proviennent d'aquifères granulaires peu profonds, tandis que 76% des échantillons de G4 proviennent d'aquifères rocheux fracturés plus profonds. Les échantillons de G2 et de G3 proviennent d'aquifères granulaires et rocheux fracturés profonds ou peu profonds.

L'analyse factorielle en mode-R (AFR) a permis d'extraire 9 facteurs expliquant la variance des données hydrogéochimiques. Les trois premiers facteurs expliquent 81% de la variance totale. Le Facteur 1 (F1) et le Facteur (F2) expliquent respectivement 35,9% et 31,8% de la variance. F1 est caractérisé par d'importantes charges positives en Ca²⁺, Sr²⁺, HCO₃⁻, SO₄²⁻, Mg²⁺, et F2 est caractérisé par d'importantes charges positives en Na⁺, Cl⁻ and K⁺. F1 est défini comme la dureté et pourrait être associé à l'altération de silicates riches en Ca²⁺, et à la dissolution de calcite du socle rocheux silicaté. F2 est défini comme la salinité et serait associé à des échanges ioniques Ca²⁺/Na⁺ et à de nombreux processus de salinisation des eaux souterraines, tels l'intrusion d'eau de mer et la diffusion à partir d'un aquitard d'argile marine. Le Facteur 3 (F3) explique 13,3% de la variance, est caractérisé

par d'importantes charges positives en Si^{4+} et pourrait également être associé à l'altération de silicates.

L'intégration des résultats des méthodes d'analyse graphique et des méthodes d'analyse statistique multivariée a permis de classer les quatre grappes selon différents niveaux d'évolution de l'eau souterraine dans les régions de Charlevoix et de la Haute-Côte-Nord. L'eau souterraine de G1 correspondrait à une eau récemment infiltrée provenant d'aquifères granulaires surfaciques en zone de recharge. L'eau souterraine de G4 est plus saline et correspondrait à une eau plus évoluée provenant possiblement d'aquifères rocheux fracturés confinés en zone de décharge. Finalement, l'eau souterraine de G2 et de G3 correspondrait à une eau mélangée ou intermédiaire entre G1 et G4, provenant d'aquifères granulaires et fracturés probablement interconnectés.

Cinq principaux facteurs influençant la géochimie des eaux souterraines dans les régions de Charlevoix et de la Haute-Côte-Nord ont également été identifiés, soit i) la recharge par des eaux de précipitations récentes, ii) les interactions géochimiques eau-roche, iii) les échanges ioniques, iv) la présence d'aquitards d'argile marine ou d'intrusions d'eau salée, et v) les connexions hydrauliques entre le socle rocheux et les dépôts granulaires surfaciques. Ces résultats sont cohérents avec les résultats d'autres études menées dans d'autres régions du sud du Québec, identifiant les caractéristiques géologiques et hydrogéologiques ainsi que l'histoire géologique comme les principaux

facteurs influençant l'évolution géochimique de l'eau souterraine (Cloutier et al., 2008; Beaudry, 2013 et Montcoudiol et al., 2014).

La modélisation numérique de l'écoulement de l'eau souterraine réalisée avec le logiciel *FEFLOW* 6.0 pour un bassin versant sélectionné localisé dans la région de Charlevoix a également permis de mettre en évidence une relation entre l'âge de l'eau, sa géochimie, et son parcours dans la zone saturée. Pour ce bassin, l'âge de l'eau augmente de façon exponentielle avec la profondeur, suggérant une prédominance de composante horizontale de l'écoulement des eaux souterraines sur la composante verticale. Des concentrations plus importantes en Pb^{2+} et Zn^{2+} pour des eaux provenant d'aquifères rocheux fracturés seraient alors indicatrices de connexions hydrauliques entre le socle rocheux et les dépôts granulaires. À l'inverse, des concentrations plus importantes en Mo^{2+} et Se^{2+} seraient indicatrices d'une évolution vers des eaux souterraines plus matures. Trois principaux facteurs influençant la géochimie de l'eau souterraine ont pu être identifiés, soit i) le temps de résidence de l'eau dans la zone saturée, ii) les connexions hydrauliques entre le socle rocheux et les dépôts granulaires surfaciques et iii) les interactions eau-roche. Ces résultats sont cohérents avec les facteurs identifiés précédemment. Bien que la fiabilité de l'âge simulé soit discutable, les résultats confirment qu'une modélisation numérique de l'écoulement de l'eau souterraine pourrait permettre de mettre en relation l'évolution spatio-temporelle de l'eau dans le système hydrodynamique souterrain et ses caractéristiques géochimiques. Une meilleure

connaissance des conditions de terrain et des paramètres hydrauliques permettraient la construction d'un modèle plus fiable et une meilleure investigation de l'hydrogéochimie en fonction du parcours de l'eau souterraine.

Les résultats de ce projet de recherche ont permis d'acquérir une bonne compréhension de l'évolution chimique de l'eau souterraine dans les régions de Charlevoix et de la Haute-Côte-Nord et pourraient permettre d'orienter une future recherche en eau souterraine. Une meilleure connaissance des contextes hydrogéologiques permettrait néanmoins une meilleure caractérisation de la chimie de l'eau souterraine en relation avec le contexte hydrogéologique et une meilleure caractérisation des processus géochimiques influençant l'évolution de l'eau souterraine. Les relations entre la chimie de l'eau souterraine et le contexte hydrogéologique identifiées dans cette étude pourraient être validées, ou non, et précisées par i) une connaissance plus détaillée de la lithologie des unités stratigraphiques du système aquifère de Charlevoix/Haute-Côte-Nord et ii) l'interprétation des essais de pompages réalisés dans le cadre du PACES-CHCN pour chaque station d'échantillonnage afin d'identifier la possibilité de connexions hydrauliques. Une investigation plus locale et plus détaillée de la géochimie et de l'hydrogéologie pourrait permettre de cartographier les zones de recharge de l'eau souterraine ainsi que de mieux caractériser la vulnérabilité des aquifères.

REFERENCES

- Appelo C.A.J., Postma D., 2005. Geochemistry, groundwater and pollution, 2ème édition. CRC Press. Balkema, Leiden. 668p.
- Beaudry, C., 2013. Hydrogéochimie de l'aquifère rocheux régional en Montérégie-est, Québec, Mémoire de maîtrise. INRS. 193p.
- Blum, A., Barbier, J., Chery, I., Petelet-Giraud, E., 2001. Contribution à la caractérisation des états de référence géochimique des eaux souterraines. Outils et méthodologie. BRGM/RP-51093-FR. 268p.
- Belkhir, L., Boudoukha, A., Mouni, L., Baouz, T., 2010. Application of multivariate statistical methods and inverse geochemical modeling for characterization of groundwater — A case study: Ain Azel plain (Algeria). *Geoderma*. 159 (3-4), 390-398.
- CERM-PACES, 2013. Résultats du programme d'acquisition de connaissance sur les eaux souterraines du Saguenay - Lac Saint Jean. Centre d'études sur les ressources minérales, Université du Québec à Chicoutimi. 332p.
- Chen, K., Jiao, J. J., Huang, J., Huang, R., 2007. Multivariate statistical evaluation of trace elements in groundwater in a coastal area in Shenzhen, China. *Environmental Pollution*. 147 (3), 771-780.
- Chesnaux, R., Lambert, M., Walter, J., Fillastre, U., Hay, M., Rouleau, A., Daigneault, R., Moisan, A., Germaneau, D., 2011a. Building a geodatabase for mapping hydrogeological features and 3D modeling of groundwater systems: Application to the Saguenay–Lac-St.-Jean region, Canada. *Computers & Geosciences*. 37 (11), 1870-1882.
- Chesnaux, R., Allen, D. M., Simpson M. W. M. 2011b. Comparing isotopic groundwater age measurements with simulated groundwater ages: example of the Abbotsford–Sumas Aquifer (USA and Canada) and application. *Water and Environment Journal*. 26 (2012), 30-37.
- Chesnaux, R., Rafini, S., Elliott, A.P., 2012. A Numerical Investigation to Illustrate the Consequences of Hydraulic Connections between Granular and Fractured-Rock Aquifers. *Hydrogeology Journal*. 20 (8), 1669-1680.

Cloutier, V., Lefebvre, R., Therrien, R., Savard, M. M., 2008. Multivariate statistical analysis of geochemical data as indicative of the hydrogeochemical evolution of groundwater in a sedimentary rock aquifer system. *Journal of Hydrology*. 353 (3-4), 294-313.

Cousineau, P. A., Poirier, B., Brouard, E., El Amrani, M., Roy, D. W., Walter, J., Lambert, M., Lajeunesse, P., 2014. Rapport Final sur les travaux de cartographie des formations superficielles réalisés dans les territoires municipalisés de la Haute-Côte-Nord et de Charlevoix (Québec) entre 2012 et 2014. Rapport au Ministère des Ressources Naturelles, April 2014. 103p.

Craig, H., 1961. Isotopic variations in meteoric waters. *Science*, 133, 1702-1703.

Davis, J.C., 1986. *Statistics and Data analysis in Geology*. John Wiley and Sons Inc., New York. 646p.

DHI-WASY Software, 2009. Feflow[®], Finite Element Subsurface Flow and Transport Simulation System, User manual. DHI-WASY GmbH. Berlin. 94p.

DHI-WASY Software, 2010. Feflow[®] 6, Finite Element Subsurface Flow and Transport Simulation System, White Papers, Vol. I. DHI-WASY GmbH. Berlin. 368p.

Durov, S. A., 1948. Klassifikatsia prirodnikh vod i graficheskoe izobrazhenie ikh sostava. *Doklady Akademii Nauk SSSR*. 59 (1), 87-90.

D'Amore, F., Scandiffio, G., Panichi, C., 1983. Some observations on the chemical classification of groundwaters. *Geothermics*. 12, 141-148.

Farnham, I. M., Johannesson, K. H., Singh, A. K., Hodge, V. F., Stetzenbach, K. J., 2003. Factor analytical approaches for evaluating groundwater trace element chemistry data. *Analytica Chimica Acta*. 490 (1-2), 123-138.

Foucault, A., Raoult, J.-F., 2010. *Dictionnaire de Géologie - 7 ème édition*. Dunod. Paris. 416p.

Frape, S. K., Fritz, P., McNutt, R. H., 1984. Water-rock interaction and chemistry of groundwaters from the Canadian Shield. *Geochimica and cosmochimica acta*. 48, 1617-1627.

Freeze, R. A., Cherry, J. A., 1979. *Groundwater*. Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs, N.J. 604 p.

Gascoyne, M., Kamineni, D. C., 1994. The hydrochemistry of fractured plutonic rocks in the Canadian Shield. *Applied Hydrogeology*. 2, 43-49.

Gibbs, R. J., 1970. Mechanisms controlling world water chemistry. *Science*. 170 (3962), 1088-1090.

Güler, C., Thyne, G., McCray, J., Turner, K., 2002. Evaluation of graphical and multivariate statistical methods for classification of water chemistry data. *Hydrogeology Journal*. 10 (4), 455-474.

Güler, C., Thyne, G., 2004. Hydrologic and geologic factors controlling surface and groundwater chemistry in Indian Wells-Owens Valley area, southeastern California, USA. *Journal of Hydrology*. 285 (1-4), 177-198.

Huet, M., Chesnaux, R., Boucher, M.-A. Comparing the results of different approaches for assessing groundwater recharge at a regional scale: example of four watersheds located in the Canadian Shield. Article soumis à la revue *Hydrological Sciences Journal*.

Lambrakis, N., Antonakos, A., Panagopoulos, G., 2004. The use of multicomponent statistical analysis in hydrogeological environmental research. *Water Ressources*. 38 (7), 1862-1872.

Lemieux, Y., Tremblay, A., Lavoie, D., 2000. Stratigraphy and structure of the St. Lawrence Lowland in the Charlevoix area, Quebec: relationships to the impact cratering. Geological Survey of Canada report, Current research 2000-D2. 9 p.

Lemieux, Y., Tremblay, A., Lavoie, D., 2003. Structural analysis of supracrustal faults in the Charlevoix area, Quebec: relation to impact cratering and the St-Laurent fault system. *Canadian Journal of Earth Sciences*. 40 (2), 221-235.

Melloul, A., Collin, M., 1992. The 'principal components' statistical method as a complementary approach to geochemical methods in water quality factor identification; application to the Coastal Plain aquifer of Israel. *Journal of Hydrology*. 140, 49-73.

Montcoudiol, N., Molson, J., Lemieux, J. M., 2014. Groundwater geochemistry of the Outaouais Region (Québec, Canada): a regional-scale study. *Hydrogeology Journal*. DOI 10.1007/s10040-014-1190-5.

Nastev, M., Rivera, A., Lefebvre, R., Martel, R., Savard, M., 2005. Numerical simulation of groundwater flow in regional rock aquifers, southwestern Quebec, Canada. *Hydrogeology Journal*. 13 (5-6), 835-848.

Rajmohan, N., Elango, L., 2004. Identification and evolution of hydrogeochemical processes in the groundwater environment in an area of the Palar and Cheyyar River Basins, Southern India. *Environmental Geology*. 46, 47-51.

Richard, S. K., Chesnaux, R., Rouleau, A., Morin, R., Walter, J., Rafini, S., 2014. Field evidence of hydraulic connections between bedrock aquifers and overlying granular aquifers: examples from the Grenville Province of the Canadian Shield. *Hydrogeology Journal*. 22 (8), 1889-1904.

Rondot, J., 1968. Nouvel impact météoritique fossile? La structure semi-circulaire de Charlevoix. *Canadian Journal of Earth Sciences*. 5, 1305-1317.

Rondot, J., 1989. Les brèches d'impact météoritique de Charlevoix. Gouvernement du Québec. Ministère des Ressources naturelles report. 30p.

Sanford, R. F., Pierson, C. T., Crovelli, R. A., 1993. An objective replacement method for censored geochemical data. *Mathematical Geology*. 25 (1), 59-80.

Sikdar, P. K., Sarkar, S. S., Palchoudhury, S., 2001. Geochemical evolution of groundwater in the Quaternary aquifer of Calcutta and Howrah, India *Journal of Asian Earth Science*. 19, 579-594.

Silva-Filho, E. V., Sobral Barcellos, R. G., Emblanch, C., Blavoux, B., Sella, S. M., Daniel, M., SimLer, R., Wasserman, J. C., 2009. Groundwater chemical characterization of a Rio de Janeiro coastal aquifer, SE – Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*. 27 (1), 100-108.

Statsoft, Inc., 2013. STATISTICA (Data Analysis software System), Version 12.

Stiff, H.A. Jr., 1951. The interpretation of chemical water analysis by means of patterns. *Journal of Petroleum Technology*. 3, 15-17.

Strassberg, G., Jones, N. L., Maidment, D. R., 2011. Arc Hydro Groundwater: GIS for Hydrogeology. ESRI Press. Redlands. 250p.

Subramani, T., Rajmohan, N., Elango, L., 2010. Groundwater geochemistry and identification of hydrogeochemical processes in a hard rock region, Southern India. *Environment Monitoring Assessment*. 162 (1-4), 123-137.

Templ, M., Filzmoser, P., Reimann, C., 2008. Cluster analysis applied to regional geochemical data: Problems and possibilities. *Applied Geochemistry*. 23 (8), 2198-2213.

Varsanyi, I., Kovacs, L. O., 1994. Combination of statistical methods with modelling mineral-water interaction: a study of groundwater in the Great Hungarian Plain. *Applied Geochemistry*. 9, 419-430.

Walter, J., 2010. Les eaux souterraines à salinité élevée du Saguenay-Lac Saint-Jean, Origines et incidences, Mémoire de maîtrise. UQAC. 177p.

Ward, J. H., 1963. Hierarchical grouping to optimize an objective function. *Journal of the American statistical association*. 69, 236-244.

Wassenaar, L. I., Hendry, M. J., Harrington, N., 2006. Decadal geochemical and isotopic trends for nitrate in a transboundary aquifer and implications for agricultural beneficial management practices. *Environmental Science and Technology*. 40 (16), 4626-4632.

Waterloo Hydrogeologic, Inc., 2005. AQUACHEM (Management Software for Water Quality and Groundwater Sampling Data), Version 5.0.

Yidana, S. M., 2010. Groundwater classification using multivariate statistical methods: Southern Ghana. *Journal of African Earth Sciences*. 57 (5), 455-469.

Zghibi, A., Merzougui, A., Zouhri, L., Tarhouni, J., 2014. Understanding groundwater chemistry using multivariate statistics techniques to the study of contamination in the Korba unconfined aquifer system of Cap-Bon (North-east of Tunisia). *Journal of African Earth Sciences*. 89, 1-15.

Esri. ArcGIS resources. Aide ArcGIS 10.1. Fonctionnement de l'outil IDW. Mis à jour le 13 septembre 2013. Consulté le 9 avril 2015.

<http://resources.arcgis.com/fr/help/main/10.1/index.html#//009z00000075000000>

Gouvernement du Québec, 2015a. Programme d'acquisition des connaissances sur les eaux souterraines, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques. Consulté le 9 avril 2015. Disponible en ligne :

http://www.mddelcc.gouv.qc.ca/eau/souterraines/programmes/fiches/Fiches-PACES_charlevoix.pdf

Gouvernement du Québec, 2015b. Les régions hydrographiques, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques. Consulté le 9 avril 2015. Disponible en ligne :

<http://www.mddelcc.gouv.qc.ca/Eau/bassinversant/regionshydro/index.htm>

Gouvernement du Québec, 2015c. Portail Québec, Géographie et Climat. Consulté le 9 avril 2015. Disponible en ligne :

<http://www.gouv.qc.ca/fr/LeQuebec/Pages/G%C3%A9ographie.aspx#geologie>

Statistique Canada. 2012a. Charlevoix, Québec (Code 2416) et Québec (Code 24) (tableau). Profil du recensement, Recensement de 2011, produit n° 98-316-XWF au catalogue de Statistique Canada. Ottawa. Diffusé le 24 octobre 2012. Consulté le 9 avril 2015.

<http://www12.statcan.gc.ca/census-recensement/2011/dp-pd/prof/index.cfm?Lang=F>

Statistique Canada. 2012b. Charlevoix-Est, Québec (Code 2415) et Québec (Code 24) (tableau). Profil du recensement, Recensement de 2011, produit n° 98-316-XWF au catalogue de Statistique Canada. Ottawa. Diffusé le 24 octobre 2012. Consulté le 9 avril 2015.

<http://www12.statcan.gc.ca/census-recensement/2011/dp-pd/prof/index.cfm?Lang=F>

Statistique Canada. 2012c. Côte-Nord, Québec (Code 2480) et Québec (Code 24) (tableau). Profil du recensement, Recensement de 2011, produit n° 98-316-XWF au catalogue de Statistique Canada. Ottawa. Diffusé le 24 octobre 2012. Consulté le 9 avril 2015.

<http://www12.statcan.gc.ca/census-recensement/2011/dp-pd/prof/index.cfm?Lang=F>

ANNEXE 1

PROTOCOLE D'ÉCHANTILLONNAGE

Protocole officiel de prélèvement d'échantillons d'eau souterraine

Programme d'acquisition de connaissances sur les eaux souterraines au Québec

PACES

Modification de Blanchette et Roy, 2004

Mise à jour: juin 2010

par

Daniel Blanchette, UQAT

Vincent Cloutier, UQAT

avec la participation de

Magalie Roy, UQAT

Francesca Audet-Gagnon, UQAT

Sabrina Castelli UQAT

et

Châtelaine Beaudry, INRS-ETE

1. Introduction

Ce protocole a été appliqué dans le cadre des études de caractérisation hydrogéochimique régionale des aquifères granulaires de la MRC de Portneuf (Piémont Laurentien), des aquifères fracturés des Basses Laurentides (AFSOQ) ainsi que ceux du Bassin versant de la rivière Châteauguay. À l'instar du protocole initial (Bourque et Cloutier, 2001) et de sa mise à jour (Blanchette et Roy, 2004), cette version laisse tomber certaines informations et est construite de façon à suivre chronologiquement les quatre grandes étapes essentielles à l'échantillonnage d'eau souterraine à l'échelle régionale, qui sont :

1. acquisition d'information – questionnaire;
2. purge de l'eau souterraine;
3. prélèvement de l'échantillon;
4. entreposage et expéditions.

Mis à jour pour répondre aux besoins du PACES, ce protocole décrit les étapes de l'échantillonnage de l'eau souterraine chez les particuliers, mais se transpose facilement pour l'échantillonnage chez les municipalités et les industries.

1. Acquisition d'information – questionnaire

L'équipe d'échantillonnage se doit d'être équipée d'un carnet de terrain (traditionnel ou électronique de type iPaq ou iPad) ou de fiches pour consigner les informations pertinentes pour la réalisation de l'échantillonnage. Dans le cadre du PACES, ce sont les fiches d'informations de la Commission Géologique du Canada (CGC) présentées à l'annexe A du protocole qui seront utilisées. Ces fiches permettent la consignation d'informations nécessaires au besoin de l'échantillonnage et utiles pour l'ensemble du projet. Par exemple, le type d'utilisation de l'eau, les quantités utilisées, etc. Il est tout de même conseillé d'être équipé d'un carnet de terrain pour consigner des informations utiles pour l'ensemble du projet, mais non associées aux sites d'échantillonnage. Il est très important de bien consigner le plus d'informations possible pour retour ultérieur et parce que ces informations seront intégrées à la base de données hébergée par l'Institut national de la recherche scientifique – Eau, Terre et Environnement à Québec (INRS-ETE).

Chez les particuliers, municipalités et industries, la connaissance de certaines informations est essentielle pour effectuer l'échantillonnage. Le tableau 1 présente la liste de ces informations et la justification de leur nécessité.

Tableau 1: Informations essentielles pour l'échantillonnage chez les particuliers, municipalités et industries

Informations	Justification
Nom du propriétaire et adresse	Faire le suivi pour les résultats et retour sur place
Type d'ouvrage de captage (puits tubulaire, piézomètre, source aménagée, etc.) et caractéristiques (longueur tubée, profondeur, etc.)	Connaître la provenance de l'eau souterraine
Formation géologique sollicitée (roc, granulaire) et stratigraphie	Analyse et interprétation des données

Présence d'un traitement d'eau (adoucisseur, filtre, UV, osmose, etc.)	Échantillonnage de l'eau souterraine non-traitée seulement
Présence d'un réservoir d'eau et/ou bombonne à pression	À considérer pour la purge de l'eau souterraine
Accès à une sortie d'eau non-traitée (généralement un robinet extérieur)	Organisation de la purge et de l'échantillonnage

Pour les puits dont l'eau souterraine est pompée régulièrement, comme chez les particuliers, municipalités et industries, la connaissance de certaines caractéristiques (présence d'un sable filtrant, etc.) n'est pas indispensable, car elles n'auront aucune influence sur la purge de l'eau souterraine (point 3). Toutefois ces informations peuvent être très utiles pour l'analyse et l'interprétation des données chimiques. Par contre, les caractéristiques des puits sont tout de même indispensables pour les ouvrages de captages où l'eau n'est pas pompée ou que très rarement, comme les piézomètres et les puits abandonnés, parce que la purge de l'eau souterraine en sera directement influencée.

2. Purge de l'eau souterraine

L'objectif de cette étape est de vidanger l'eau stagnante présente dans les puits et piézomètres afin d'obtenir des échantillons d'eau brute (non-traitée) représentatifs du milieu aquifère (MDDEP, 2008). La procédure pour la purge est décrite en fonction du rythme de pompage de l'eau souterraine du puits par l'utilisateur.

1. Pompage régulier

L'eau souterraine des puits de particuliers ainsi que ceux associés à des édifices municipaux et industriels est généralement pompée de façon journalière, donc peu stagnante. Pour ces puits, l'eau souterraine doit être vidangée jusqu'à l'atteinte de la stabilité des paramètres physico-chimiques tels la température, le pH, la conductivité électrique spécifique, l'oxygène dissous et le potentiel d'oxydo-réduction (ORP) ainsi que la turbidité (figure 1).



Figure 2: Purge et suivi des paramètres physico-chimiques

Le tableau 2 présente les critères de stabilité appliqués pour les paramètres physico-chimiques dans le cadre du projet de caractérisation du bassin versant de la rivière Châteauguay.

Tableau 2 : Paramètres physico-chimiques mesurés sur le terrain et critères de stabilité

Paramètres physico-chimiques	Instruments	Précision	Critères de stabilité
Température (°C)	Thermomètre de verre	$\pm 0,1$	$\pm 0,2$
pH (unité de pH)	Sonde YSI 63	$\pm 0,1$	$\pm 0,2$
Conductivité électrique spécifique ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Sonde YSI 63	$\pm 2\%$	$\pm 4\%$
Oxygène dissous (mg/L)	Sonde YSI 95	$\pm 0,2$	$\pm 0,4$
Potentiel d'oxydoréduction (mV)	Sonde ORP d'Hanna	± 10	± 20
Turbidité	Observation visuelle		Couleur et opacité homogènes

Selon la précision des sondes utilisées (voir guide d'utilisation des sondes), les critères de stabilité du tableau 2 pourront varier d'un instrument à l'autre pour un même paramètre. Les mesures sont prises dès le commencement de la purge et la stabilité est atteinte lorsque trois mesures consécutives, prises à des intervalles de cinq minutes, respectent les critères de stabilité pour l'ensemble des paramètres. Lorsque la stabilité des paramètres est atteinte selon les critères, il est toutefois recommandé de prendre une ou deux lectures supplémentaires lorsque les mesures d'un ou plusieurs paramètres sont caractérisées individuellement par une tendance (augmentation constante, diminution constante) pour vérifier la stabilité. En effet, la différence entre deux mesures devrait diminuer avec le temps à l'approche de la stabilité. De plus, il est important d'avoir une bonne approximation du débit pour déterminer un volume minimum à purger pour s'assurer que l'eau qui a résidé un certain temps dans la tuyauterie d'une résidence ou d'un édifice, dans un réservoir et/ou une bombonne à pression (figure 2), ait été vidangée avant de considérer l'atteinte de la stabilité. Le débit peut se calculer en mesurant le temps que l'eau prend pour remplir un contenant de volume connu (contenant de 4L, 10L, etc.). Plus le contenant sera volumineux, plus le débit sera précis. De façon générale, la purge chez les particuliers dure de 20 à 30 minutes.



Figure 3: Réservoir d'eau et bombonne à pression

2. Puits peu pompés ou abandonnés

Lorsque que l'eau souterraine d'un puits est rarement ou jamais pompée, il est recommandé de purger un volume d'eau équivalent à plusieurs fois (normalement de 3 à 5 fois) le volume d'eau présent dans le puits (MDDEP, 2008). Le calcul du volume à purger nécessite de connaître les caractéristiques du puits ainsi que le niveau de l'eau souterraine dans celui-ci. Le tableau 3 présente des caractéristiques fictives pour les deux types de puits qui seront probablement les plus rencontrés dans le cadre du PACES, soit un puits tubulaire et un piézomètre. Ces caractéristiques seront utilisées dans l'exemple de calcul du volume d'eau minimum à purger présenté ci-après.

Tableau 3: Caractéristiques fictives d'un puits tubulaires et d'un piézomètre

Ouvrage	Ø forage (m) DF	Ø tubage (m) DT	Profondeur totale (m) PT	Intervalle de la crépine (m) IC	Intervalle du massif filtrant (m) IMF	Profondeur d'eau (m) PE
Puits tubulaire	0,1524	0,1524	30	-	-	15
Piézomètre	0,1524	0,0508	30	2 (27 – 29)	4 (26 – 30)	15

Pour le puits tubulaire, le volume d'eau actuellement présent dans le puits, selon la profondeur d'eau mesurée, est calculé selon la formule suivante:

$$V(L) = \left(\frac{DT}{2}\right)^2 \times \pi \times (PT - PE) \times 1000 \times 3$$

Pour ce qui est du piézomètre, la formule doit être modifiée pour tenir compte du massif filtrant qui entoure la crépine. La formule est donc:

$$V(L) = \left[\left(\left(\frac{DT}{2} \right)^2 \times \pi \times (PT - PE - IMF) \right) + \left(\left(\frac{DF}{2} \right)^2 \times \pi \times IMF \right) \right] \times 1000 \times 3$$

La constante 1000 dans les deux formules convertie les m³ en litres (L) tandis que la constante 3 permet d'obtenir le volume minimum à purger correspondant à trois fois le volume d'eau contenu dans le puits en fonction de la profondeur d'eau mesurée. À l'aide de ces formules, on obtient des volumes minimums à purger de 821 et 286 L respectivement pour le puits tubulaire et le piézomètre.

3. Autre cas

Lorsque la recharge du puits (piézomètre) est lente, que le puits est en inactivité depuis un certain temps, que des tests (injection) et/ou travaux ont été effectués dans un temps rapproché, il est préférable de purger l'eau jusqu'à l'atteinte d'au moins trois fois le volume contenu dans le puits. Pour la prise d'échantillons multi-niveaux à une profondeur précise, en utilisant le système de packers (coussins gonflants), si une purge de 3 à 5 volumes d'eau dans le puits a été réalisée auparavant, faire la purge d'au moins un volume d'eau compris entre les deux packers et la longueur de tubage utilisé pour amener l'eau à la surface afin de rincer le système. Sinon, débiter avec la purge d'au moins 3 à 5 volumes du puits en question.

3. Prélèvement d'échantillons

1. Sécurité

Lors du prélèvement des échantillons, toujours porter des pantalons longs, des lunettes de protection et des gants de latex sans poudre pour se protéger des éclaboussures possibles d'agent de conservation et pour diminuer les risques de contamination des échantillons par une mauvaise manipulation. Il est aussi conseillé de porter un chandail à manches longues. Éviter les lentilles cornéennes puisqu'elles rendent difficile le rinçage des yeux en cas d'éclaboussure. Il est aussi très important de ne jamais porter les mains au visage ou ailleurs sur le corps lors du prélèvement des échantillons afin d'éviter le contact avec les agents de conservation ou à l'inverse, la contamination des échantillons par des contaminants corporels. Manipulez très prudemment les agents de conservation. Ils sont corrosifs, très toxiques ou oxydants. Certains nécessitent d'être dilués rapidement avec de l'eau (acides forts: HNO_3 , H_2SO_4 et base forte: NaOH) lorsqu'on en renverse. À l'annexe B sont présentées les fiches signalétiques de tous les agents de conservation utilisés dans le cadre du PACES. Veuillez, svp, les consulter avant le début de l'échantillonnage pour vous familiariser avec ces produits.

2. Eau brute

Afin de connaître la qualité naturelle de l'eau souterraine il est nécessaire de prélever des échantillons d'eau brute non traitée puisque les traitements, tels que la chloration ou la présence de filtres (ne pas confondre avec les filtres $0.45 \mu\text{m}$ utilisés pour filtrer les métaux et les nutriments), peuvent modifier la composition chimique de l'eau. Le prélèvement des échantillons d'eau brute doit être fait préférentiellement le plus près possible de l'ouvrage de captage, avant que l'eau n'atteigne un réservoir ou les systèmes de distribution ou de traitement. La composition chimique de l'eau échantillonnée est ainsi la plus représentative possible de celle de l'aquifère. Généralement, le robinet extérieur sur lequel est connecté le boyau d'arrosage de jardin délivre de l'eau non-traitée. Par contre, il est très important de valider cette information avant de procéder à la purge et à l'échantillonnage.

3. Aérateur – boyau d'arrosage

Lorsque l'échantillonnage est effectué à un robinet, il est nécessaire d'enlever l'aérateur du robinet, afin d'éviter d'oxyder l'échantillon et de prévenir une contamination bactériologique. Le remplissage directement dans les bouteilles d'échantillonnage doit être effectué lorsque c'est possible (ex: robinet) afin d'éviter de contaminer les échantillons avec des récipients intermédiaires. Il est également très important d'enlever les boyaux d'arrosage (ex: boyau d'arrosage relié à un robinet extérieur d'une maison) reliés à des robinets parce qu'ils peuvent contaminer les échantillons (ex: contamination bactériologique).

4. Assurance qualité – duplicata

Il est recommandé de prélever des duplicatas d'échantillons d'eau pour vérifier la qualité des résultats d'analyses en laboratoire. On recommande de prélever de 5 à 10 % des échantillons en duplicatas.

5. Assurance qualité – blancs de terrain et de transport

Il est recommandé de produire des blancs de terrain et des blancs de transport d'eau ultrapure fournie par le laboratoire pour vérifier la qualité de la technique de décontamination lors du prélèvement des métaux, l'air environnant ainsi que la méthode d'expédition au laboratoire. On recommande de produire de 5 à 10 % des échantillons en blancs.

6. Paramètres analysés

Les paramètres qui seront analysés dans le cadre du PACES sont présentés dans le tableau 4.

Tableau 4: Paramètres analysés du projet PACES

Contenant	Paramètres	Ordre de remplissage	Agent de conservation	Filtration terrain
Anions (Polyéthylène 250 mL)	Alcalinité totale	1	Aucun	Aucune
	Bromures (Br)			
	Chlorures (Cl)			
	Fluorures (F)			
	Nitrites+Nitrates (NO ₂ +NO ₃)			
	Sulfates (SO ₄)			
Isotopes de l'eau (HDPE, 60 mL)	² H et ¹⁸ O	2	Aucun	Aucune
Datation-Tritium (HDPE 1L)	Tritium (³ H)	3	Aucun	Aucune
Nutriments (Polyéthylène 250 mL)	Azote ammoniacale (NH ₄)	4	H ₂ SO ₄	0.45 µm
	P total inorganique (P)			
Métaux (Polyéthylène 250 mL)	Aluminium (Al)	5	HNO ₃	0.45 µm
	Lithium (Li)			
	Antimoine (Sb)			
	Magnésium (Mg)			
	Argent (Ag)			
	Manganèse (Mn)			
	Arsenic (As)			
	Molybdène (Mo)			
	Baryum (Ba)			
	Nickel (Ni)			
	Béryllium (Be)			
	Potassium (K)			
	Bismuth (Bi)			
	Plomb (Pb)			
	Bore (B)			
	Sélénium (Se)			
Sulfures (Polyéthylène 250 mL)	Calcium (Ca)	6	Acétate de Zinc+ NaOH	Aucune
	Silicium (Si)			
	Cadmium (Cd)			
	Sodium (Na)			
	Chromium (Cr)			
	Strontium (Sr)			
	Cobalt (Co)			
	Titane (Ti)			
Isotopes du carbone (HDPE 1L)	Carbone 13 (¹³ C)	7	Sodium azide (NaN ₃)	Aucune
	Carbone 14 (¹⁴ C)			

Dans le cadre du PACES, seulement les portions d'échantillons destinées à l'analyse des métaux et des nutriments (azote ammoniacal et phosphore total inorganique) seront filtrées à 0.45 µm sur le terrain. Néanmoins, si les eaux à échantillonner sont très turbides ou riche en particules, il sera préférable de filtrer l'ensemble du volume à prélever.

7. Agents de conservation

Les agents de conservation sont déjà inclus à l'intérieur des contenants pour l'analyse des métaux (HNO₃), l'azote ammoniacal et le phosphore total inorganique (H₂SO₄) ainsi que les sulfures (acétate de zinc + NaOH) (tableau 4). Le remplissage des bouteilles doit être fait en prenant soin de ne pas perdre l'agent de conservation. Pour la bouteille de 1L HDPE pour les analyses du carbone 13 (¹³C) et du carbone 14 (¹⁴C), de

1 à 2 mg de cristaux de sodium azide (NaN_3) devra être introduit dans le contenant par les équipes d'échantillonnage avant d'aller sur le terrain. Il est très important de s'assurer de la présence des agents de conservation dans les contenants avant le remplissage.

8. Filtration

Lors d'études de caractérisations hydrogéochimiques régionales, on désire caractériser l'eau de l'aquifère et non celle d'un puits en particulier, qui peut contenir des particules en suspension due aux particularités de construction de l'ouvrage de captage. Dans le cadre du PACES, les portions d'échantillons destinées à subir les analyses des métaux dissous et des nutriments dissous seront filtrées sur place de façon à éliminer les particules en suspension. Les agents de conservation peuvent dissoudre certains éléments en suspension et modifier les résultats des concentrations en éléments dissous, de là l'importance de la filtration sur place. Les échantillons sont acidifiés afin d'éviter la précipitation ou l'adsorption des métaux sur les parois des contenants et minimiser la prolifération bactérienne ainsi que certaines réactions d'oxydation.

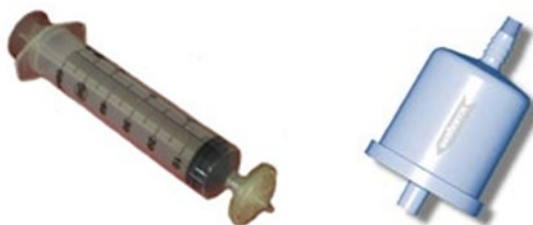


Figure 4: Combinaison filtre – seringue et filtre modèle FHT-45

Généralement, la combinaison d'un filtre de nitrocellulose de 0,45 microns vissé à l'extrémité d'une seringue de 60 mL en polyéthylène est utilisée pour la filtration (figure 3). Dépendamment du volume à filtrer et de la densité de particules, la filtration avec ce système peut s'avérer longue et fastidieuse. Pour filtrer des volumes importants d'eau contenant beaucoup de particules et pour diminuer le temps de filtration, le filtre « Inline Disposable 0,45 Micron Filter Model FHT-45 » (figure 3) s'avère très utile, car il peut se connecter directement à la sortie de l'eau souterraine.

Placer le filtre dans le bon sens (entrée-sortie) !!!!! Voir les inscriptions sur le filtre pour savoir quelle extrémité doit être connectée à la seringue ou à la sortie. Filtrer de 1 à 5 mL de l'eau à échantillonner pour rincer le filtre (20 à 30 mL pour le filtre FHT-45) avant de commencer à utiliser l'eau filtrée pour le remplissage des bouteilles. Si le volume d'eau utilisable pour le remplissage des bouteilles est limité ou que les filtres se bouchent très rapidement, ne pas effectuer cette étape.

Pour vérifier l'impact des filtres sur les concentrations en métaux et nutriments, 2 filtres (non-utilisés) de chaque lot utilisé pour la filtration seront envoyés au laboratoire en même temps que l'expédition des échantillons. Les filtres doivent être ensachés de façon à les séparer des échantillons.

9. Remplissage des bouteilles

Un échantillon sera composé de sept bouteilles : quatre avec agent de conservation (métaux, nutriments, sulfures, ^{13}C et ^{14}C) et trois sans agent de conservation (anions, ^2H et ^{18}O , tritium). Étant donné que les agents de conservation constituent des contaminants potentiels, il est préférable de remplir les bouteilles sans agents de conservation en premier pour diminuer les risques de contamination. De plus, pour les bouteilles avec agent de conservation, il sera peut-être préventif de suivre un ordre préétabli de remplissage pour aussi diminuer ce risque. Par exemple, la bouteille des sulfures qui contient de l'acétate de zinc devrait être remplie après celle pour l'analyse des métaux pour éviter le risque de contamination au niveau du zinc. L'ordre de remplissage est indiqué au point 4.9.2 et au tableau 4.

Lors du remplissage, il est très important d'éviter de toucher les filets du col de la bouteille et l'intérieur du bouchon. Advenant le cas où il y aurait contact entre les gants et l'agent de conservation, vous pouvez rincer amplement les gants avec de l'eau à échantillonner ou de l'eau déminéralisée. Ensuite secouez pour enlever le surplus d'eau à la surface des gants. Il n'est pas recommandé d'essuyer les gants pour éviter le transfert de contaminants. Toutefois, pour simplifier, il est fortement recommandé de changer de gants.

1. Bouteilles sans agent de conservation

Remplir complètement (à rebord sans espace d'air le plus possible) la bouteille qui ne contient pas d'agent de conservation (anions : alcalinité totale, bromures, chlorures, fluorures, nitrites et nitrates, sulfates) après l'avoir rincée avec l'eau à échantillonner. Ceci est pour restreindre le dégazage potentiel du $\text{CO}_2(\text{g})$ qui aurait comme conséquence d'influencer l'alcalinité totale.

Les bouteilles pour les analyses isotopiques du $\delta^2\text{H}$ et $\delta^{18}\text{O}$ (60 mL) et ^3H (1L) doivent être remplies complètement, sans présence d'air, pour éviter tous échanges isotopiques entre l'eau et l'air. Ces bouteilles peuvent être remplies directement au robinet. Par contre, il est très difficile de remplir ces bouteilles sans présence d'air par cette méthode. C'est pourquoi, une méthode simple de remplissage employée par la *United States Geological Survey* (USGS) pour l'analyse des chlorofluorocarbones (CFC) dans les eaux souterraines est recommandée. La figure 4 présente les différentes étapes de cette méthode (USGS, 2009).

Cette technique consiste à placer la bouteille dans un contenant propre assez volumineux pour permettre de la noyer complètement sous un niveau d'eau (ex : chaudière de 8 à 10L qui a servie pour la purge pour remplir la bouteille de 1L pour le tritium (^3H), béccher de 400 mL à 1L pour remplir la bouteille de 60 mL pour ^2H et ^{18}O). Le remplissage s'effectue en introduisant jusqu'au fond de la bouteille un tuyau (plastique, vinyle, silicone etc.) non-réactif raccorder à la sortie de l'eau souterraine (le tuyau doit être le plus court possible). L'eau circule en premier à travers la bouteille pour ensuite remplir le contenant jusqu'à rebord pour permettre de noyer la bouteille. Laissez déborder un peu d'eau du contenant utilisé. Le bouchon est ensuite visser fermement sous le niveau de l'eau. Une vérification de la présence d'air dans la bouteille doit être faite. Si de l'air est présente, il est conseillé de vider le contenant et de refaire toutes les étapes. La base du bouchon est ensuite enrobée de ruban électrique pour assurer l'étanchéité et éviter les échanges avec l'air extérieur.

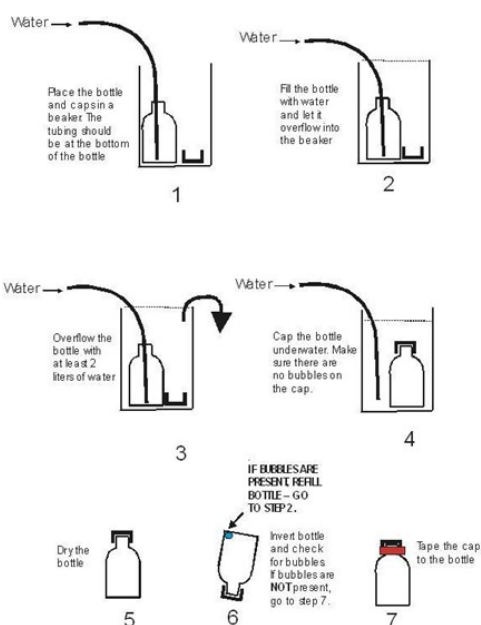


Figure 12: Méthode de remplissage des bouteilles sans

agent de conservation (isotopes et datations; USGS, 2009)

2. Bouteilles avec agent de conservation

Remplir les bouteilles qui contiennent un agent de conservation jusqu'au col (début des filets), sans rincer la bouteille afin de conserver l'agent de conservation. Ne pas laisser déborder pour ne pas perdre l'agent de conservation. Remplissez dans l'ordre la bouteille pour les nutriments (filtration: azote ammoniacal, phosphore total inorganique) qui contient du H_2SO_4 , ensuite la bouteille pour les métaux (filtration) qui contient du HNO_3 suivie par la bouteille pour les sulfures (sans filtration).

Remplissez la bouteille pour ^{13}C et ^{14}C en dernier. Elle doit être remplie sans espace d'air le plus possible. Étant donné la présence de l'agent de conservation NaN_3 , cette bouteille ne peut pas être remplie tel que présenté à la figure 4. Elle doit être remplie directement au robinet. Étant la dernière bouteille à remplir, prenez votre temps. N'oubliez pas de consulter la fiche signalétique de ce produit. C'est un produit dangereux.

4. Conservation et expéditions des échantillons

1. Étiquetage

Les étiquettes seront présentes sur les contenants pour l'analyse des anions, des métaux, des nutriments et des sulfures. Noter sur les étiquettes, préférablement avant l'échantillonnage, le nom de l'échantillon (valider avec le chargé de projet), la date et l'heure de la prise de l'échantillon ainsi que les initiales de l'équipe d'échantillonnage pour suivi ultérieur. S'il y a eu filtration pour les autres paramètres autres que métaux et nutriments, indiquez-le. Par défaut, métaux et nutriments sont filtrés. Indiquer sur les bouchons de chaque contenant le numéro de l'échantillon.

Pour isotopes et datations, étiqueter les bouteilles avant ou après l'échantillonnage selon la méthode qui aura été utilisé. Indiquez sur les étiquettes et les bouchons, les mêmes informations que citées précédemment. N'oubliez-pas d'indiquer la présence du sodium azide (NaN_3) comme agent de conservation pour la bouteille du ^{13}C et ^{14}C . Il est préférable d'utiliser des étiquettes plastifiées (imperméables) s'il le laboratoire ne les fournit pas. Écrire les informations avec des crayons à encre indélébile.

2. Conservation et expéditions des échantillons

Tous les échantillons d'eau doivent être conservés à 4 °C et à l'obscurité jusqu'à leur analyse. Si les échantillons sont conservés plus d'une journée (c'est le cas pour les isotopes et datations), conservez au réfrigérateur ou dans une chambre froide. Utilisez des « ice-packs » pour de courts délais. Séparez les bouteilles qui seront expédiées chez Maxxam (anions, nutriments, métaux, sulfures) de celles qui seront expédiées dans d'autres laboratoire pour les analyses des isotopes stables et des datations. Il est conseillé de regrouper les bouteilles qui composent un échantillon (anions, nutriments, métaux, sulfures) dans un sac de plastique pour l'expédition au laboratoire. Ceci facilite la vérification interne et la manutention des échantillons tout en protégeant les étiquettes de l'humidité si de la glace est utilisée pour l'expédition vers le laboratoire.

Remplir le formulaire de demande d'analyse (généralement fourni par le laboratoire). Il peut être important de noter les mesures de terrain telles la conductivité et le pH ainsi des commentaires pour des échantillons très particuliers (ex: eau très saline, très trouble....). Le chimiste responsable des analyses apprécie ces commentaires qui lui permettent de traiter différemment les échantillons ou de les analyser dans un ordre différent. Prendre soin de bien emballer chacune des bouteilles à l'intérieure de la glacière de façon à empêcher qu'elles ne se fracassent les unes sur les autres. Sceller également les glacières afin d'éviter qu'elles ne s'ouvrent lors du transport. Vérifier que le nombre de bouteilles soit exact.

5. Bibliographie

Bourque, E., Cloutier, V., 2001. Protocole de prélèvement d'échantillons d'eau souterraine : caractérisation hydrogéochimique régionale. 36 p.

Blanchette, D., Roy, N., 2004. Protocole d'échantillonnage de la caractérisation géochimique des eaux souterraines du bassin versant de la rivière Châteauguay. 7 p. + annexes.

MINISTÈRE DU DÉVELOPPEMENT DURABLE, DE L'ENVIRONNEMENT ET DES PARCS DU QUÉBEC, août 2008. Guide d'échantillonnage à des fins d'analyses environnementale : Cahier 3 – Échantillonnage des eaux souterraines. Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, 83 p.

USGS, 2009. CFC Sampling Method – Bottle. US Department of the interior.

URL: <http://water.usgs.gov/lab/chlorofluorocarbons/sampling/bottles/>

Page Last Modified: Friday, 27-Nov-2009.

ANNEXE 2

LISTE DU MATÉRIEL NÉCESSAIRE POUR ÉCHANTILLONNAGE

1. Équipement de base

Sécurité sur le site d'échantillonnage

1. Bottes à caps d'aciers
2. Gants de travail/latex sans poudre et non colorés si possible (seulement latex pour l'échantillonnage)
3. Lunettes de protection (pas de verres de contact pour l'échantillonnage)
4. Vêtements adéquats selon la météo
5. Téléphone cellulaire avec numéro d'urgence
6. Chargeur pour le cellulaire
7. Carte routière avec la localisation des centres médicaux
8. Trousse de premiers soins

Localisation et description du site d'échantillonnage

1. Carnet de terrain (aussi utilisé pour la prise des paramètres *in situ* lors de la purge et autres informations pertinentes)
2. Crayons de plomb et efface
3. GPS (de type Garmin) avec batteries de rechange
4. Appareil photo (de type numérique) avec batteries de rechange
5. Cartes routière/topographie avec coordonnées
6. Gallon à mesurer

Divers

1. Coffre à outils
2. Papier essuie-tout
3. Bâches
4. Cordes et élastiques
5. Imperméables
6. Ruban adhésif (Duck tape, ...)

2. Échantillonnage chez les particuliers/municipalités/écoles/industries/commerces

Puits et niveau d'eau

- 1 Outils pour ouvrir le couvercle du puits
- 2 Sonde à niveau d'eau
- 3 Sonde pour mesurer la longueur du tubage d'acier (casing)

Purge du puits

- 1 Table pliante d'extérieur
- 2 Hose de jardin si pas disponible sur place (de couleur pâle et la plus courte possible permettant d'évacuer l'eau à un endroit approprié)
- 3 Sonde multi-paramètres du type YSI 556 (Température, pH, conductivité électrique spécifique, potentiel oxydoréduction (ORP), oxygène dissous) avec accessoires et batteries de rechange
- 4 Solutions de calibration (pH, conductivité électrique spécifique, ORP)
- 5 Chaudière/contenant pour la purge (1L, 4L, 10L, 20L → selon le débit)
- 6 Papier *Kimwipes*
- 7 Eau distillée/déminéralisée
- 8 Bouteille à pression
- 9 Contenant pour récupérer les rejets de solutions de calibration
- 10 Sacs à poubelles

Prélèvement et conservation des échantillons

- 1 Embout pour robinet extérieur
2. Tubage de silicone
3. Contenants identifiés pour échantillon (inorganiques, isotopiques, bactéries)
4. Produit de conservation
5. Seringues avec filtres 0.45 µm
6. Chaudière/contenant de 10 Litres utilisé lors de la purge (pour les paramètres isotopiques)
7. Ruban électrique pour sceller bouchon des bouteilles des contenants pour paramètres isotopiques
8. Glacières

9. Sacs de glaces
10. Sacs ziploc pour glaces et regroupements des contenants

3. Échantillonnage piézomètres/puits abandonnés/puits inutilisés (pompe absente)

Puits et niveau d'eau

- 4 Outils pour ouvrir couvercle du piézomètre/puits
- 5 Sonde à niveau d'eau
- 6 Sonde pour mesurer la longueur du tubage d'acier (casing)

Purge du puits

- 1 Table pliante d'extérieur
- 2 Pompe watterra/submersible (selon le diamètre du piézomètre/puits)
- 3 Tubage watterra (diamètre du tubage selon le diamètre du piézomètre/puits)
- 4 Valves et bagues pour le tubage watterra
- 5 Génératrice
- 6 Bidon d'essence avec essence
- 7 Câble électrique (rallonge)
- 8 Sonde multi-paramètres du type YSI 556 (Température, pH, conductivité électrique spécifique, potentiel oxydoréduction (ORP), oxygène dissous)
- 9 Solutions de calibration (pH, conductivité électrique spécifique, ORP)
- 10 Chaudière/contenant pour la purge (1L, 4L, 10L, 20L → selon le débit)
- 11 Papier *Kimwipes*
- 12 Eau distillée/déminéralisée
- 13 Bouteille à pression
- 14 Contenant pour récupérer les rejets de solutions de calibration
- 15 Sacs à poubelles

Prélèvement et conservation des échantillons

2. Tubage de silicone
3. Contenants identifiés pour échantillon (inorganiques, isotopiques, bactéries)

4. Produit de conservation
5. Seringues avec filtres 0.45 μm ou seulement filtres
6. Chaudière/contenant de 10 Litres utilisé lors de la purge (pour paramètres isotopiques)
7. Ruban électrique pour sceller bouchon des bouteilles des contenants pour paramètres isotopiques
8. Glacières
9. Sacs de glaces
10. Sacs ziploc pour glaces et regroupements des contenants

ANNEXE 3

FICHE DE TERRAIN

Hydrogéochimie 2011

Numéro du site : _____ Municipalité : _____ MRC : _____ Adresse : _____ Personne ressource : _____ Tel : _____ Projection : _____ Zone : _____ X : _____ Y : _____ Altitude (m) : _____ Source : _____ <u>Conditions météorologiques :</u> () beau () nuageux () pluie () neige () tempête Température de l'air : _____°C	Nom(s) préleveur(s) : _____ Date : _____ Heure : _____ <u>Type d'ouvrage</u> Source () Piézomètre () Forage () Pointe () Puits artésien () Qa/ Qc ()
--	--

Données sur le puits, forage, piézomètre ou pointe: Condition de l'ouvrage : () Abandonné () Fonctionnel () Privé () Municipal Type d'aquifère : () Granulaire () Socle (Igné ou métamorphique) () Calcaire Type de nappe : () Libre () Captive () Artésienne (Si la nappe est de type artésienne) : Condition jaillissante : () Oui () Non Nom du puisatier : _____ Date de réalisation du puits : _____ Profondeur : _____ pieds = _____ (m) Diamètre : _____ pouces = _____ (cm) Type de tubage : () acier () PVC Longueur de tubage sortie de terre (point de référence) : _____ (cm) Niveau statique (p/r pt. de réf.)* : _____ (m) Niveau statique (p/r niveau du sol) : _____ (m) Volume d'eau dans le tubage : _____ (m ³) Cuve de garde : () Oui () Non Volume : _____ (m ³) Purge préalable : () oui () non Volume purgé : _____ m ³) Crépine : Longueur _____ (m) Profondeur _____ (m)
--

Échantillonnage :							
Lettre	Paramètres	Filtration (0.45 μ m)	Agent de conservation et volume	Volume (mL) du contenant	STD	Dup.	Blanc
A	C ¹⁴ / C ¹³	Non	Non	1000 mL			
B	Tritium(³ H)	Non	Non	1000 mL			
C	² H / O ¹⁸	Non	Non	60 mL			
D	Alcalinité,	Oui	Non	500 mL			
	Br, Cl, F, N,SO ₄						
E	NH ₄ ,	Oui	H ₂ SO ₄	250 mL			
	P total inorganique						
F	Sulfures totaux	Oui	NaOH (0.5-1.0 mL)+ Acétate de Zn (10 gouttes)	250 mL			
G	Métaux	Oui	HNO ₃	125 mL			

<p>Données sur la ressource :</p> <p>Utilisation de l'eau : _____</p> <p>Nombre d'utilisateur : _____</p> <p>Disponibilité de la ressource : _____</p> <p>Variation de la qualité de l'eau disponible : _____</p> <p>Analyse chimique de l'eau : () oui () non</p> <p>Copie des résultats d'analyse disponible : () oui () non</p> <p>Type de traitement de l'eau : _____</p>
--

<p>Photos :</p> <div style="display: flex; flex-wrap: wrap;"> <div style="width: 50%;"> <p>1. _____</p> <p>3. _____</p> <p>5. _____</p> <p>7. _____</p> </div> <div style="width: 50%;"> <p>2. _____</p> <p>4. _____</p> <p>6. _____</p> <p>8. _____</p> </div> </div>

Schéma d'aménagement :

Commentaires :

ANNEXE 4

BASES DE DONNÉES HYDROGÉOCHIMIQUES (CD-Rom)

ANNEXE 5

COUPES STRATIGRAPHIQUES

